

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 803 955**

21 Número de solicitud: 201930694

51 Int. Cl.:

C01F 7/04 (2006.01)
C01F 7/16 (2006.01)
C01F 7/06 (2006.01)
B01J 3/08 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:
26.07.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:
01.02.2021

Fecha de concesión:
14.12.2021

45 Fecha de publicación de la concesión:
21.12.2021

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA (100.0%)
Campus de Arrosadia s/n (OTRI) Edificio del
Rectorado
31006 Pamplona (Navarra) ES

72 Inventor/es:

GIL BRAVO, Antonio;
KORILI, Sophia A.;
FUENTES ORDÓÑEZ, Edwin Gustavo y
TORREZ HERRERA, Jonathan Josué

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

54 Título: **Hexaaluminatos con propiedades texturales mejoradas, preparación de los mismos a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio y su uso**

ES 2 803 955 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 803 955**

21 Número de solicitud: 201930694

57 Resumen:

Hexaaluminatos con propiedades texturales mejoradas, preparación de los mismos a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio y su uso.

La invención proporciona un procedimiento de preparación de hexaaluminatos con un número reducido de etapas, pues utiliza directamente aluminio extraído de escorias salinas procedentes del reciclaje del aluminio, sin etapas adicionales y en caliente, para mezclarse gota a gota con disoluciones que contienen cationes metálicos, pudiendo obtenerse de la mezcla precursores de hexaaluminato por coprecipitación, dilución con alcoholes o liofilización. Los hexaaluminatos se obtienen a temperaturas de calcinación inferiores a las habituales, y presentan una estructural cristalina perfectamente definida y valores de superficies específicas y volúmenes de poros, que los hacen adecuados como catalizadores, especialmente para reacciones a alta temperatura como el reformado seco de CH_4 , reacción para la que se prefiere que el hexaaluminato contenga Ni^{2+} . Otros posibles cationes presentes son La^{3+} y/o Ce^{3+} .

ES 2 803 955 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

Hexaaluminatos con propiedades texturales mejoradas, preparación de los mismos a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio y su uso

Campo técnico de la invención

La presente invención se relaciona con la obtención de hexaaluminatos y sus derivados, a partir de residuos de aluminio, por ejemplo escorias salinas procedentes de los procesos de segunda fusión del aluminio. Mediante ataque químico de estos residuos, es posible extraer parte del aluminio que es utilizado directamente en caliente y sin más etapas de tratamiento para la síntesis de hexaaluminatos que incorporan cationes de otros metales, además del Al^{3+} , y productos derivados de Ni^{2+} , entre otros. Los hexaaluminatos sintetizados con presencia de Ni son catalizadores adecuados para obtener gas de síntesis (H_2/CO) a partir del reformado seco de CH_4 .

Antecedentes de la invención

Reciclaje de aluminio y generación de escorias salinas:

En el proceso de reciclaje del aluminio se generan varios tipos de residuos [1], siendo el más importante las escorias salinas. Las escorias salinas se producen por el empleo de sales que se utilizan para reducir la temperatura de fusión, prevenir la oxidación del aluminio y separar las impurezas de la materia prima utilizada [2]. La composición promedio de las escorias salinas puede resumirse como: aluminio metal 3-9%; óxidos diversos 20-50%, Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , SiO_2 y MgO , fracción denominada como productos no metálicos; fundentes 50-75%, normalmente NaCl y KCl ; y otros compuestos en menor proporción; entre ellos NaI , Al_4C_3 , Al_2S_3 , Si_3P_4 , Na_2SO_4 , Na_2S y criolita [3]. La composición de las escorias puede variar ampliamente dependiendo del material a fundir, del tipo de horno empleado y del modo de operación del mismo y la composición de los fundentes utilizados, entre otros [3-11]. Debido a su procedencia y composición las escorias salinas resultantes de los procesos de reciclaje de aluminio están catalogadas como residuos peligrosos,

código LER (Lista Europea de Residuos) 100308 [12], y se deben depositar en vertederos controlados o en depósitos de seguridad.

Los procesos implicados en la valorización de este residuo son complejos. Una vez que el aluminio metal ha sido separado del residuo mediante cribado, el material producido es tratado con agua para separar la fracción soluble de la insoluble. De esta forma se obtendría un nuevo residuo con menor contenido en sal y una disolución salina de donde se debería recuperar la sal. La heterogénea composición de este nuevo residuo limita las posibles aplicaciones y hace que se opte por su gestión en vertido controlado. Es precisamente el almacenamiento en vertedero controlado la otra alternativa a la gestión de las escorias salinas una vez que se haya recuperado la fracción de aluminio metal [3]. Esta opción no es la más deseable por lo que se ha tratado de buscar alternativas al depósito en vertedero que valoricen este tipo de residuos, así como aplicaciones para los nuevos materiales. La fase principal detectada en este tipo de residuos es el óxido de aluminio [13]. Sin ningún tratamiento adicional, se puede utilizar para aplicaciones directas como relleno inerte para la construcción, la pavimentación de carreteras, los componentes de morteros, sales de aluminio, relleno inerte en materiales compuestos poliméricos, adsorbentes, lana mineral, etc. El aluminio también se puede recuperar como un producto de alto valor añadido y utilizarse para sintetizar materiales tales como alúmina pura, sales e hidróxidos [14-16]. Por tanto, la obtención de materiales basados en aluminio a partir de este tipo de residuos es uno de los objetivos que se plantea en esta invención.

Valorización de las escorias salinas:

Son diversos los procesos en los que se han aplicado este tipo de materiales, así como los nuevos materiales que se han sintetizado a partir de este residuo. Shinzato e Hypolito [17], Miqueleiz y col. [18], Hsieh y col. [19] y Gómez de Salazar y col. [20] han utilizado la fracción no metálica de las escorias salinas como un material de sustitución de la arcilla en la obtención de bloques con aplicaciones industriales y de edificación. López y col. [6] analizan la posibilidad de producir una mezcla de alúmina y espinela por sinterización de los residuos producidos tras la lixiviación de escorias salinas. Los autores proponen que los materiales sinterizados pueden aplicarse en fundiciones de cemento y de vidrio, como materiales refractarios, lana mineral, abrasivos y fibras cerámicas. Yoshimura y col. [21] han propuesto emplear directamente la escoria de aluminio para reemplazar materia prima en la obtención de refractarios. El uso de la fracción no metálica en la producción de lana mineral ha sido reportado por O'Driscoll [22].

La síntesis de aluminato de calcio a partir de las escorias salinas o residuos de aluminio llevada a cabo por López-Delgado y col. [23-25] también es un procedimiento de valorización interesante. Este tipo de materiales son extremadamente útiles en muchos campos de la metalurgia como aditivos que reducen el contenido de azufre del acero y, en general, como materiales refractarios. Ewais y col. [26] emplean el aluminato de calcio fabricado a partir de escorias de aluminio de 12,50 a 13,75% de alúmina en mezclas con cemento.

Bajare y col. [27] sintetizan agregados ligeros de arcilla expandida a partir de una arcilla con un alto contenido de carbonato y proporciones variables de la fracción no metálica de las escorias salinas. Estos agregados se trataron a una temperatura de entre 1150 y 1270 °C para eliminar las impurezas y para producir un material rico en Al_2O_3 y espinela.

Valorización del aluminio presente en las escorias salinas:

El aluminio presente en las escorias salinas puede extraerse mediante tratamiento con disoluciones de ácidos o de bases para utilizarse posteriormente en la síntesis de otros materiales. Así, por ejemplo, la escoria de aluminio tratada con H_2SO_4 permite recuperar un alto porcentaje de aluminio que puede ser utilizado en la producción de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [28]. Los autores proponen que el material sintetizado puede utilizarse como adsorbente o soporte catalítico, tras un tratamiento a 900 °C. Pickens y Waite, en la patente de EE.UU. US6110434 [29], tratan la fracción no metálica a varios pH para separar selectivamente alúmina y magnesia. A pH ácido se separa el aluminato de magnesio sin disolver por filtración. Si el pH de la disolución se eleva entre 9,5 y 12 precipita el óxido de magnesio, que se puede separar también por filtración. A medida que el pH del líquido que queda se aproxima a la neutralidad, precipita trihidrato de alúmina, obteniéndose como resultado un producto puro. Varios autores [30-32] extraen el aluminio mediante un tratamiento de lixiviación con ácido de la fracción no metálica a baja temperatura y sintetizan alúmina con un alto grado de pureza (99,28%). El sulfato de aluminio también se puede utilizar directamente como un coagulante para el tratamiento de aguas residuales, como viene reflejado en las Patentes Españolas ES2176064 y ES2277556 [33,34]. Mediante un procedimiento parecido al anteriormente descrito, Park y col. [35] lixivian un residuo con NaOH para extraer el aluminio como aluminato de sodio y precipitarlo en forma de hidróxido de aluminio. El óxido, una vez calcinado, se utiliza para fabricar refractarios moldeables por mezcla con áridos y cemento de alúmina. El-Katatny y col. [36] describen un proceso en el

que se recupera aluminio de la escoria por precipitación con hidróxido de aluminio. El polvo obtenido se activa a 600 °C para obtener γ - Al_2O_3 . Un procedimiento parecido es descrito por Jung y Mishra [37]. Recientemente Meshram y col. [38] proponen la síntesis de tamarugita, un sulfato de aluminio ($\text{NaAl}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) mediante la adición de disoluciones NaOH y H_2SO_4 a la escoria salina. Esta sal puede ser empleada como coagulante. La espinela MgAlO_4 es un material esencial para diversas aplicaciones en las que se requiere un material refractario. Con esta idea Zhang y col. [39] sintetizan la espinela a partir de escorias de aluminio mediante la mezcla física con MgO, presión de 25 MPa y tratamiento térmico entre 1100 y 1500 °C durante 3 h. Los autores estudian también cómo aumenta la densidad del material obtenido por la adición de Eu_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 y CeO_2 . Los resultados obtenidos son explicados por la formación de óxidos del tipo YAlO_3 , $\text{Al}_2\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}$.

En la Patente Española ES2673587 Gil y col. [40] proponen la utilización del catión del aluminio, Al^{3+} , extraído de escorias salinas para la síntesis de las llamadas arcillas aniónicas, compuestos tipo hidrotalcitas o hidróxidos metálicos mixtos de fórmula $[\text{Me}(\text{II})_1 \cdot x\text{Me}(\text{III})_x(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{x/n}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (donde M(II) es un catión divalente (Me^{2+}), M(III) es un catión trivalente (Me^{3+}), A es un anión de carga n, y es un número racional comprendido entre 0,2 y 4, que determina la densidad de carga en cada capa y la capacidad de intercambio iónico). Dichos compuestos son hidróxidos dobles laminares que incorporan aniones y agua en el espacio laminar. El documento muestra la obtención de hidrotalcitas de cationes divalentes tales como Co^{2+} , Mg^{2+} y Ni^{2+} , a partir del aluminio catiónico (Al^{3+}) extraído de escorias salinas, mediante coprecipitación modificada en un único paso, lo que se consigue gracias a que el aluminio extraído de las escorias salinas se añade gota a gota y en caliente sobre una solución que contiene tanto el agente precipitante como el catión metálico divalente y el anión interlaminar. Entre otras, el método tiene la ventaja de que no es necesario controlar el pH de la reacción.

Hexaaluminatos y su síntesis:

Los hexaaluminatos son una familia de compuestos de aluminatos hexagonales que presentan una estructura laminar peculiar: consiste en una estructura de bloques alternos de espinela con paquetes cerrados de iones de óxido. Estos materiales presentan una fase estable hasta 1600 °C y una excepcional resistencia al sinterizado térmico, resultado de su estructura cristalina laminar peculiar, que hace que sean atractivos catalizadores para aplicaciones a altas temperaturas, como sería la combustión y oxidación parcial de CH_4 , el reformado seco de CH_4 a gas de síntesis y la descomposición de N_2O . La fórmula general

de los compuestos puede expresarse como $AB_xAl_{12-x}O_{19}$, donde A típicamente es un catión mono, di, o trivalente con un tamaño que permita la formación de esta estructura (es decir, de un tamaño próximo al del ion Na^+ o superior), generalmente del grupo de los metales alcalinos, alcalino-térreos o los lantánidos, como por ejemplo, $A = Na^+, Ba^{2+}, La^{3+}$, etc. El componente B representa un catión de un metal de transición (Mn, Fe, Co, Cu, Ni, etc), incluidos metales nobles (Ir, Ru, Pd, Rh, etc) que pueden sustituir parcial o completamente las posiciones del Al cristalográfico.

La estructura cristalina de los hexaaluminatos fue descrita por primera vez en 1958 [41] a partir de una composición $LaAl_{12}O_{19}$ y los primeros estudios en los que se empleaban como catalizadores fueron publicados por Machida y col. en 1987 [42]. Los autores observaron que al mezclar BaO con Al_2O_3 en la relación $(BaO)_{0,14}(Al_2O_3)_{0,86}$ a la temperatura de calcinación de 1200 °C, se formaba el hexaaluminato de bario. Como la estructura se mantenía a altas temperaturas, estos materiales se consideraron como catalizadores prometedores para aplicaciones catalíticas a altas temperaturas.

Los hexaaluminatos fueron preparados por primera vez a partir de una reacción en estado sólido. Las propiedades texturales que presentaban estos sólidos eran bajas debido a su alta temperatura de cristalización. Para mejorar las aplicaciones catalíticas de estos materiales es necesario que los centros catalíticamente activos sean más accesibles, por lo que ha sido necesaria una investigación centrada en aumentar/mejorar las propiedades texturales. Con esta idea en mente de las interesantes propiedades catalíticas que pueden presentar estos materiales, se han propuesto diferentes rutas sintéticas con el objetivo de aumentar la superficie específica de los hexaaluminatos, incrementando la accesibilidad a los centros activos, y en consecuencia, mejorar el comportamiento catalítico. En general, las rutas sintéticas desarrolladas dan lugar a la formación de un precursor, que luego se calienta a una temperatura de entre 1100 y 1600 °C para generar un material con la estructura propia de los hexaaluminatos.

Con el objetivo de mejorar las propiedades catalíticas de los hexaaluminatos, se han desarrollado varias vías sintéticas para aumentar las propiedades texturales de estos sólidos. Así, cabe citar los métodos sol-gel, co-precipitación, microemulsión inversa, entre otros [43]. Para llevar a cabo estos procedimientos hay que tener en cuenta las características de la fuente de aluminio para incrementar las propiedades texturales de los sólidos que se sintetizan. El procedimiento a seguir también debe permitir obtener un sólido homogéneo.

El procedimiento de síntesis más extendido es el de coprecipitación, también conocido como método del carbonato, en el que se utilizan las sales nitratos de los metales que van a formar parte de la estructura y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Mediante este método, los precursores se pueden mezclar homogéneamente en forma de iones y precipitar al mismo tiempo. Estas condiciones son favorables para su dispersión uniforme en la disolución. Al calentar el material a más de 1200 °C da como resultado hexaaluminatos de metal sustituidos en una fase con superficies específicas de hasta 15 m²/g. Este procedimiento de preparación de hexaaluminatos por coprecipitación puede encontrarse descrito, por ejemplo, en el Ejemplo 1 de la solicitud CN1326607, donde se obtienen concretamente hexaaluminatos de Ba, La y/o Fe (aunque se indica que también pueden intervenir Co, Ni, Cu, Mn, Ti o Zr), a partir de una disolución mixta de nitratos de dichos metales y de Al, disolución mixta cuyo pH se ajusta a 1. La disolución mixta de nitratos se vierte rápidamente sobre una disolución saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, agitando enérgicamente durante 2 h, y manteniendo la temperatura a 60 °C y el pH a 7,5 - 8,0. Tras filtrar, lavar y secar a 60 °C, se indica que se procede a calcinar a 500, 800, 1100 y 1200 °C durante 3 h. Aunque, en principio, podría parecer que cualquiera de los productos obtenidos serviría como catalizador, la Tabla 1 incluida en dicho Ejemplo sólo muestra la actividad de los hexaaluminatos obtenidos a 1200 °C, como si fuera necesario someter los precursores a esa temperatura para obtener hexaaluminatos con actividad catalítica. De hecho, la descripción de las figuras de dicha solicitud de patente califica como muestras de hexaaluminatos típicos de la invención las obtenidas a 1200 °C durante 4 h, mientras que el "Sumario de la Invención", en consonancia con la reivindicación 1, indica que, una vez obtenido el precursor, se le somete a un proceso de calcinación en cuatro etapas, a 500 °C, 800 °C, 1100 °C y 1200 °C, para obtener un hexaaluminato con un área superficial específica alta. Así, parece que todos los métodos de obtención de precursores descritos en la solicitud de patente china CN1326607 requieren de al menos una fase de calentamiento a temperatura superior a 1000 °C para obtener hexaaluminatos con las características deseadas.

Parecida es la conclusión a la que se llega leyendo el artículo de Ersson *et al.* del 2006 [50], en el que se compara la efectividad de hexaaluminatos de la fórmula general $\text{ABAl}_{11}\text{O}_{19}$ (concretamente, $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ y $\text{LaCoAl}_{11}\text{O}_{19}$) y perovskitas de fórmula general ABO_3 (concretamente, LaMnO_3 y LaCoO_3) como catalizadores en procesos de combustión, particularmente en la combustión de metano. Según se describe en el apartado experimental 2.1 de dicho artículo, los hexaaluminatos cuya efectividad se quiere probar se preparan mediante un proceso de coprecipitación similar al descrito en la solicitud de

patente china CN1326607, añadiendo una disolución que contiene los nitratos de los metales que van a formar parte del hexaaluminato sobre una disolución acuosa con exceso de carbonato de amonio, con agitación vigorosa y manteniendo el pH de la disolución de carbonato en un valor de 9. Una vez obtenidos los precipitados, y tras haberlos lavado y
5 secado, se calcinan a 600, 1000 y 1200 °C consecutivamente durante 4 h cada uno y luego a 1000 °C durante 1 h. Según se comenta en el apartado 3.1., los materiales de los que se pretendía obtener hexaaluminatos mantuvieron una estructura amorfa tras la calcinación a 600 °C y sólo mostraron una estructura ligeramente cristalina tras la calcinación a 1000 °C. La fase final cristalina no se formó hasta que tuvo lugar la calcinación a 1200 °C. Los
10 autores de dicho artículo comentan que esos resultados son acordes con estudios previos en los que se muestra que la fase de hexaaluminato se forma a temperaturas superiores a 1100 °C. En cuanto al área superficial, los hexaaluminatos obtenidos tras 4 h a 1200 °C mostraron valores de área superficial BET (Brunauer, Emmet y Teller) de 27 m²/g (LaMnAl₁₁O₁₉) y 24 m²/g (LaCoAl₁₁O₁₉) y una alta actividad en la reacción de combustión
15 de metano (20% de conversión a una temperatura de 715 °C en el caso del LaMnAl₁₁O₁₉) y de biomasa gasificada.

Aumentar la superficie de los hexaaluminatos por rutas de síntesis nuevas o modificadas es de gran interés para aplicaciones catalíticas. Zarur y Ying [44] informan sobre un método
20 de sol-gel por microemulsión inversa para sintetizar nanopartículas de hexaaluminato de Ba con superficies específicas de hasta 160 m²/g. La ruta es correcta pero no susceptible de implementación industrial. Los alcóxidos metálicos son dañinos y costosos y su hidrólisis debe practicarse en condiciones extremadamente controladas. Para evitar esta limitación, se propone una vía de microemulsión inversa por Teng et al. [45] utilizando sales
25 inorgánicas obteniendo hexaaluminatos con superficies específicas de hasta 70 m²/g. Alternativamente, se pueden usar plantillas para sintetizar materiales de superficie elevada mediante el control sobre su estructura y propiedades texturales [46]. La metodología de la plantilla se introdujo en el campo de las zeolitas y se extendió en el campo de los materiales mesoporosos, donde los sistemas de poros periódicos se crean por oclusión de unidades
30 moleculares en el sólido resultante. Esta estrategia se denomina "endotemplar" y también se utiliza en el caso de los óxidos metálicos. Un enfoque reciente es "exotemplar" donde las estructuras porosas extendidas proporcionan el espacio donde se puede formar un sólido dividido. El carbono es el modelo ideal por su fácil eliminación por combustión, sus características porosas versátiles y su costo relativamente bajo. Esta estrategia se ha
35 aplicado para sintetizar cristales de zeolita mesoporosa y zeolitas nanocristalinas [47], como óxidos de alta superficie [48] (TiO₂, NiAl₂O₄, LaFeO₃). La preparación típica de este

tipo de óxidos mediante plantillas implica la impregnación de carbono con disoluciones concentradas de los cationes metálicos, seguido de secado y tratamiento térmico. No hay trabajos previos en los que se presente la efectividad de las plantillas de carbono para la síntesis de óxidos, principalmente en este caso donde se requieren altas temperaturas de

5 1200 °C para obtener el óxido de hexaaluminato. En estas condiciones, el carbono se elimina y la formación de hexaaluminato podría conducir a una grave sinterización de la fase oxidada intermedia una vez que se elimina el carbono.

La patente de EE.UU. US7442669, se refiere a la síntesis de catalizadores metálicos basados en hexaaluminatos que se emplean en la oxidación de metano y de gas natural, aunque se puede extender para la combustión de alcanos y alquenos. En este documento se describe la síntesis de hexaaluminatos a partir de un precursor de alumoxano. Para incorporar el metal de sustitución utilizan una sal de acetilacetato del metal que permite que el metal se incorpore mediante intercambio a escala atómica. Los autores indican una

10 serie de ventajas de este método frente a los tradicionales de coprecipitación o de hidrólisis de alcóxidos, como son la dispersión casi atómica por el intercambio iónico y el uso de agua en lugar de disolventes orgánicos. La estructura de hexaaluminato se obtiene tras calcinación a 1300 °C. La superficie específica del material preparado de fórmula $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ (con $x+y = 0,6$) es como máximo de 13,5 m²/g, pudiendo disminuir a

15 valores cercanos a cero tras el tratamiento durante 50 h a 1300 °C.

La patente de EE.UU. publicada con el número US 9,566,571 se refiere a catalizadores con fase de hexaaluminato que contienen Co y al menos uno de los siguientes elementos: La, Ba o Sr. Los materiales sintetizados son empleados para el reformado de hidrocarburos en presencia de CO₂ a temperaturas superiores a 700 °C y a una presión mayor de 5 bar.

25 El procedimiento de síntesis se basa en poner en contacto una fuente de aluminio (óxido de aluminio, hidrotalcitas, etc.) con las sales de Co y de uno de los elementos (La, Ba, Sr). Tras un tiempo de contacto, secar y calcinar para que se desarrolle la estructura tipo hexaaluminato. La temperatura de calcinación puede llegar a ser de 1500 °C. Las

30 superficies específicas que pueden alcanzar los materiales sintetizados por este procedimiento son de 15 m²/g.

Ferrandon presenta en la solicitud de patente de EE.UU. US 2013/0085062 nuevas formulaciones de hexaaluminatos como catalizadores de reformado para la producción de

35 H₂ a partir de compuestos orgánicos. En estas nuevas formulaciones incluye en los hexaaluminatos hasta cuatro metales con una composición proporcionada por la fórmula

$M1_aM2_bM3_cM4_dAl_{11}O_{19-\alpha}$, pudiendo ser M1 y M2 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sa y Gd. En el caso de M3 y M4 pueden ser Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Pt. Además se tiene que cumplir: $0,010 \leq a+b+c+d \leq 2,0$; $0 \leq \alpha \leq 1$, y adicionalmente $M1 \neq M2$ y $M3 \neq M4$. El método utilizado para la preparación de los

5 hexaaluminatos es el de coprecipitación a partir de los nitratos de los metales y una disolución de carbonato amónico. La temperatura final de calcinación es 1100 °C. El autor presenta superficies específicas para el caso del hexaaluminato $CaAl_{12}O_{19}$ de 97 m²/g, pero en ningún caso confirma que se haya desarrollado la fase del óxido por lo que se podría tratar de una etapa inicial de una fase amorfa.

10

En la solicitud de patente europea EP 2119671A1, Elm Svensson et al. presentan un método de preparación de hexaaluminatos en el que tienen en cuenta un material molde para la síntesis. La síntesis comienza con un paso en el que el material poroso molde, con

15 tamaños de poro entre 5 y 200 nm, se impregna con una disolución que contiene los metales que constituyen el hexaaluminato. A continuación se seca el material impregnado y se calcina en atmósfera inerte, obteniendo el hexaaluminato al eliminar el material molde. En el ejemplo 1 de esta solicitud de patente emplean como materiales molde un xerogel de carbón (CX) sintetizado por los autores a partir de la pirolisis de un gel de resorcinol-formaldehído y un carbón activado comercial (A). Los hexaaluminatos que pretenden

20 preparar son $LaAl_{11}O_{19}$ (LHA), $LaMnAl_{11}O_{19}$ (LMHA) y $LaMgAl_{11}O_{19}$ (LMgHA). Los sólidos impregnados son calcinados durante 5 h a 1300 °C en atmósfera de Ar. Cuando el carbón activado comercial es utilizado como molde, las superficies específicas de los sólidos están comprendidas entre 55 y 66 m²/g. Indican que la cantidad de hexaaluminato formada es baja y que la fase más abundante es $\gamma-Al_2O_3$. Cuando emplean el xerogel de carbón,

25 obtienen mayor cantidad de hexaaluminato con superficies específicas entre 44 y 49 m²/g. Cuando sustituyen la atmósfera de Ar por aire, las superficies específicas disminuyen hasta valores de 9 a 16 m²/g.

30

Por su parte, en la familia de la solicitud de patente internacional WO2013118078, que

35 incluye a la patente japonesa JP6238909B2, Schunk et al. presentan un proceso para la preparación de un catalizador para el reformado de compuestos que contienen hidrocarburos y el uso de dicho catalizador en el reformado de hidrocarburos, preferiblemente CH₄, en presencia de CO₂. El catalizador cuya preparación se describe contiene una fase hexaaluminato, que comprende cobalto y al menos un elemento adicional del grupo de La, Ba y Sr, y puede contener una fase secundaria de óxidos. El método de obtención del catalizador se basa en poner en contacto una suspensión que

contiene cobalto y al menos un elemento del grupo de La, Ba y Sr con una fuente de óxido de aluminio, preferiblemente, una boehmita compuestas de partículas primarias pequeñas, formando una suspensión, que se agita suficientemente antes de ser introducida gota a gota en un baño de N₂ líquido, obteniéndose unas partículas congeladas de 5 mm de diámetro con la suspensión, partículas que se someten a un secado mediante liofilización para posteriormente, con moliendas intermedias, ser sometidas a una precalcificación a 520°C seguida de otra calcificación a 1100°C.

En la línea de la anterior patente ES2673587, es interesante disponer de procesos que faciliten la valorización de escorias salinas procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio y que den lugar a productos de interés industrial, como es el caso de los hexaaluminatos. Preferiblemente, el proceso diseñado debería ser lo más sencillo posible, reduciendo si es posible la temperatura a la que se obtiene la estructura de hexaaluminato, y el contacto entre los cationes metálicos que constituyen el óxido, pero consiguiendo un producto que presente unas elevadas propiedades texturales, para facilitar su aplicación industrial, particularmente como catalizador. La aportación de procedimientos nuevos y alternativos para obtener los precursores de los hexaaluminatos podría también proporcionar nuevas vías de síntesis que explorar sobre las que realizar modificaciones con vistas a obtener mejoras.

La presente invención proporciona una solución a ese problema.

Referencias bibliográficas

1. G. Drossel, S. Friedrich, W. Huppatz, C. Kammer, W. Lehnert, O. Liesenberg, M. Paul, K. Schemme, Aluminum Handbook, Vol. 2. Forming, Casting, Surface Treatment, Recycling and Ecology. Ed. Aluminum-Verlag Marketing and Kommunikation GMBH, (2003).
2. J.A.S. Tenorio, D.C.R. Espinosa, Effect of salt/oxide interaction on the process of aluminum recycling, J. Light Metals, 2, (2002), 89-93.
3. A. Gil, Management of the salt cake from secondary aluminium fusion processes, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 8852-8857 (2005).
4. W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, Characterization and treatment of Australian salt cakes by aqueous leaching, Minerals Engineering, 20, 1376-1390 (2007).
5. W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, Recovery of valuable materials from aluminium salt cakes, International Journal of Mineral Processing, 93, (2009), 1-5.

6. F.A. López, E. Sáinz, A. Formoso, I. Alfaro, The recovery of alumina from salt slags in aluminium remelting, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 33, (1994), 29-33.
7. D.A. Pereira, Barroso de Aguiar, F. Castro, M.F. Alemida, J.A. Labrincha, Mechanical behaviour of Portland cement mortars with incorporation of Al-containing salt slags, *Cement and Concrete Research*, 30, (2000), 1131-1138.
8. D.G. Graczyk, A.M. Essling, E.A. Huff, F.P. Smith, C.T. Snyder, Analytical chemistry of aluminium salt cake, in: *Light Metals: proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting, Warrendale, PA, 1997*, pp. 1135-1140.
9. Y. Xiao, M.A. Reuter, U. Boin, Aluminium recycling and environmental issues of salt slag treatment, *J. Environ. Sci. Health A* 40, (2005), 1861-1875.
10. M. Davies, P. Smith, W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, Treatment of salt cakes by aqueous leaching and Bayer-type digestion, *Miner. Eng.* 21, (2008), 605-612.
11. X.-L. Huang, A. El Badawy, M. Arambewela, R. Ford, M. Barlaz, T. Tolaymat, Characterization of salt cake from secondary aluminum production, *J. Hazardous Materials*, 273, (2014), 192-199.
12. European Waste Catalogue and Hazardous Waste List, Environmental Protection Agency, Ireland, valid from 1 January 2002.
13. J.N. Hryn, E.J. Daniels, T.B. Gurganus, K.M. Tomaswick, Products from salt cake residue oxide, *Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineering Materials*, P.B. Queneau and R.D. Peterson, Eds. The Minerals, Metals & Materials Society, 905-916 (1995).
14. G. Chauvette, F.M. Kimmerle, R. Roussel. Process for converting dross residues to useful products. WO 91/09978 (1991).
15. C. Brisson, G. Chauvette, F.M. Kimmerle, R. Roussel, Process for using dross residues to produce refractory products. United States Patent: 5,132,246 (1992).
16. L. Parent, S. Tremblay. Process for converting waste aluminium dross residue into useful products. WO 94/12434 (1994).
17. M.C. Shinzato, R. Hypolito, Solid waste from aluminium recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. *Waste Management*, 25, (2005), 37-46.

18. L. Miqueleiz, F. Ramirez, J.E. Oti, A. Seco, J.M. Kinuthia, I. Oreja, P. Urmeneta, Alumina filler waste as clay replacement material for unfired brick production. *Engineering Geology*, 163, (2013), 68-74.
19. K.Ch. Hsieh, T.H. Ueng, Ch.-Ch. Chen, A study of stabilization and recycling for
5 aluminium dross, *Applied Mechanics and Materials*, 275-277, (2013), 2237-2240.
20. J.M. Gomez de Salazar, C. Gonzalez del Rey, J.A. Quintanilla, A. Soria, Procedimiento para el tratamiento, inertización y aglutinado de escorias de aluminio de segunda fusión en hornos no rotativos. *Patente Española*: 2,223,218 (2005).
21. H.N. Yoshimura, A.P. Abreu, A.L. Molisani, A.C. de Camargo, J.C.S. Portela, N.E.
10 Narita, Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories, *Ceramics International*, 34, (2008), 581-591.
22. M. O'Driscoll, Alumina in a Spin, *Ind. Miner.* 467, (2006), 36-43.
23. A. López-Delgado, C. Pérez, H. Tayibi, N. Carmona, M. García-Heras, M.A. Villegas, F.A. López, F.J. Alguacil, Valorization of a hazardous waste from secondary aluminium
15 metallurgy as calcium aluminate glasses, *Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology*, Kos Island, Greece, 5-7 september 2007.
24. A. López-Delgado, H. Tayibi, C. Pérez, F.J. Alguacil, F.A. López, A hazardous waste from secondary aluminium metallurgy as a new material for calcium aluminate glasses, *Journal of Hazardous Materials*, 165, (2009), 180-186.
- 20 25. A. López-Delgado, F.A. López, L. Gonzalo-Delgado, S. López-Andrés, F.J. Alguacil, Study by DTA/TG of the formation of calcium aluminate obtained from an aluminium hazardous waste, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, (2008), 633-639.
26. E.M.M. Ewais, N.M. Khalil, M.S. Amin, Y.M.Z. Ahmed, M.A. Barakat, Utilization of aluminium sludge and aluminium slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate
25 cement. *Ceramics International*, 35, (2009), 3381-3388.
27. D. Bajare, A. Korjamins, J. Kazjonovs, I. Rozenstrauha. Pore structure of lightweight clay aggregate incorporate with non-metallic products coming from aluminium scrap recycling industry. *Journal of European Ceramic Society*, 32, (2012), 141-148.
28. B.R. Das, B. Dash, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das, Production of γ -alumina
30 from waste aluminium dross, *Minerals Engineering*, 20, (2007), 252-258.
29. J.W. Pickens, M.D. White, Recovery of products from non-metallic products derived from aluminium dross. *US Patent* 6,110,434 (2000).

30. E. David, J. Kopac, Aluminum recovery as a product with high added value using aluminium hazardous waste. *Journal of Hazardous Materials*, 261, (2013), 316-324.
31. M. Mahinroosta, A. Allahverdi, Enhanced alumina recovery from secondary aluminum dross for high purity nanostructured α -alumina powder production: Kinetic study. *Journal of Environmental Management*, 212, (2018), 278-291.
32. M. Mahinroosta, A. Allahverdi, A promising green process for synthesis of high purity activated-alumina nanopowder from secondary aluminum dross. *Journal of Cleaner Production*, 179, (2018), 93-102.
33. C. Iranzo. Procedimiento de fabricación de sulfato de aluminio y sus derivados a partir de lodos de hidróxido de aluminio procedentes de las plantas de anodizado. Patente Española: 2.176.064 (2003)
34. C. Iranzo, N. López. Procedimiento de fabricación de sales básicas de aluminio y sus derivados a partir de residuos aluminosos y aplicaciones. Patente Española: 2.277.556 (2008).
35. H. Park, H. Lee, J. Kim, A processing for recycling of the domestic aluminum dross, *Global Symposium on Recycling, Waste Treatments and Clean technology*, Vol. II. REWAS, San Sebastian, Spain, p. 995.
36. E.A. El-Katatny, S.A. Halany, M.A. Mohamed, M.I. Zaki, Surface composition, charge and texture of active alumina powders recovered from aluminum dross tailings chemical waste, *Powder Technology*, 132, (2003), 137-144.
37. M. Jung, B. Mishra, Recovery of gibbsite from secondary aluminum production dust by caustic leaching, *Minerals Engineering*, 127, (2018), 122-124.
38. A. Meshram, A. Jain, D. Gautam, K.K. Singh, Synthesis and characterization of tamarugite from aluminium dross: Part I, *Journal of Environmental Management*, 232, (2019), 978-984.
39. Y. Zhang, Z. Guo, Z. Han, X. Xiao, Effect of rare earth oxides doping on $MgAl_2O_4$ spinel obtained by sintering of secondary aluminium dross. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, (2018), 2597-2603.
40. A. Gil Bravo, S.A. Korili, E. Arrieta Chango, Procedimiento de fabricación de arcillas aniónicas de aluminio y sus derivados a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje de aluminio. ES 2,673,587 (2018).

41. R.S. Roth, S. Hasko, Beta-alumina-type structure in the system lanthana-alumina, *Journal of American Ceramic Society*, 41, (1958), 146-146.
42. M. Machida, K. Eguchi, H. Arai. Effect of additives on the surface area of oxide supports for catalytic combustion. *Journal of Catalysis*, 103, (1987), 385-393.
- 5 43. M. Tian, X.D. Wang, T. Zhang. Hexaaluminates: a review of the structure, synthesis and catalytic performances. *Catalysis Science & Technology*, 6, (2016), 1984-2004.
44. A.J. Zarur, J.Y. Ying, Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion, *Nature*, 403, (2000), 65-67.
45. F. Teng, Z. Xu, G. Xiong, Y. Xu, Z. Xu, L. Lin, Synthesis of the high-surface-area
10 $\text{Ce}_x\text{Ba}_{1-x}\text{MnAl}_{11}\text{O}_y$ catalyst in reverse microemulsions using inexpensive inorganic salts as precursors, *Green Chemistry*, 7, (2005), 493-499.
46. F. Schüth, Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials, *Angw. Chem. Int.*, 42, (2003), 3604-3622.
47. M. Kustova, K. Egeblad, K. Zhu, C.H. Christensen, Versatile route to zeolite single
15 crystals with controlled mesoporosity: in situ sugar decomposition for templating of hierarchical zeolites, *Chem. Mater.*, 19, (2007), 2915-2917.
48. M. Schwickardi, T. Johann, W. Schmidt, F. Schüth, High-surface-area oxides obtained by an activated carbon route, *Chem. Mater.*, 14, (2002), 3913-3919.
49. A. Gil, S.A. Korili. Modificación de escorias salinas de los procesos de segunda fusión
20 del aluminio y uso como adsorbentes de los productos obtenidos. ES 2,350,435 (2011).
50. A. Ersson, K. Persson, I. Kweku Adu, S.G. Järäs, A comparison between hexaaluminates and perovskites for catalytic combustion applications, *Catalysis Today*, 112, (2006), 157-160.
- 25 Patentes
- D. Wickham, R. Cook, Oxidation catalysts comprising metal exchanged hexaaluminate wherein the metal is Sr, Pd, La, and/or Mn. US 7,442,669 (2008).
- A. Gil Bravo, S.A. Korili, E. Arrieta Chango, Procedimiento de fabricación de arcillas
30 aniónicas de aluminio y sus derivados a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje de aluminio. ES 2,673,587 (2018).
- M.S. Ferrandon, Novel formulation of hexa-aluminates for reforming fuels. US 2013/0085062 A1.

S. Schunk, A. Milanov, A. Strasser, G. Wasserschaff, T. Roussiere, Hexaaluminate-comprising catalyst for the reforming of hydrocarbons and a reforming process. US 9,566,571 (2017).

E. Elm Svensson, M. Boutonnet, S. Järäs, Preparation of hexaaluminate. EP 2 119 671 A1 (2009).

S. Schunk, A. Milanov, A. Strasser, G. Wasserschaff, T. Roussière, Hexaaluminathaltiger Katalysator zur Reformierung von Kohlewasserstoffen sowie ein Verfahren zu Reformierung. WO2013118078A1, publicada el 15 de agosto de 2013

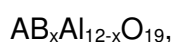
Sumario de la invención

La presente invención se basa en un proceso de preparación de hexaaluminatos con una estructura tipo $AB_xAl_{12-x}O_{19}$, donde A es un catión de un metal del grupo de los metales alcalino-térreos o de los lantánidos, tal como La, Ba, Ca, Ce, Sm, Sr; y donde B, si está presente (es decir, cuando x es distinto de cero), es un catión de un metal de transición, tal como Mn, Fe, Co, Cu, Ni, con preferencia por $B = Ni^{2+}$, y siendo posible también uno o más cationes de metales nobles, tal como Ir, Ru, Pd, Rh, entre otros, y donde los hexaaluminatos contienen Al^{3+} procedente de una escoria salina, proceso en el cual la preparación del precursor tiene lugar bien por procedimientos modificados de coprecipitación o por dilución con alcoholes que incluyen la adición, gota a gota, de todas las disoluciones que contienen los cationes metálicos, tanto de la disolución que contiene Al^{3+} como de la disolución que contiene los restantes cationes metálicos, disolución esta última que puede haberse mezclado previamente con la disolución que contiene el Al^{3+} o puede añadirse simultáneamente junto con la disolución que contiene Al^{3+} al líquido en el que se produce el precursor del hexaaluminato. Así, la disolución que contiene los restantes cationes metálicos y que se añade gota a gota puede ser: o bien una disolución diferente de la que contiene el Al^{3+} , y que se añade al mismo tiempo que el Al^{3+} sobre una disolución que contiene un precipitante en la que se va a formar el precursor (procedimiento de coprecipitación), o bien puede ser una disolución que contiene ya también el Al^{3+} , porque se ha añadido gota a gota previamente sobre la disolución que contiene los restantes cationes, añadiendo luego la disolución combinada que contiene ya el Al^{3+} y los restantes cationes sobre el líquido en el cual se forman los precursores y desde el cual se obtienen los precursores de los hexaaluminatos en forma sólida. Dicho líquido desde el cual se obtienen los precursores de los hexaaluminatos puede ser una disolución con uno o más alcoholes en el procedimiento de formación de precursores de dilución con alcoholes.

Sorprendentemente, el método de la presente invención, caracterizado por que en el mismo se produce la adición gota a gota de cada una de las disoluciones que contienen cationes que van a formar parte del hexaaluminato, no sólo tiene las ventajas de que no se requiere control del pH (simplificándose el procedimiento) y de que se recupera el Al^{3+} de un desecho de la industria como son las escorias salinas que se desconocía que podía emplearse para la síntesis de productos de estructura tan complicada de obtener como los hexaaluminatos, valorizando las mismas, sino que, además, se observa que el proceso de calcinación del precursor puede llevarse a temperaturas inferiores a las habituales o cerca del límite inferior habitual (empezando a formarse la estructura con calcinación a 800 °C y teniendo una estructura perfectamente definida a 1000 °C), obteniéndose aun así sólidos con la peculiar estructura de los hexaaluminatos, que, además, presentan una alta superficie específica y otras propiedades que los hacen adecuados como catalizadores para aplicaciones a altas temperaturas, como pueden ser la combustión y oxidación parcial de CH_4 , el reformado seco de CH_4 a gas de síntesis y la descomposición de N_2O .

Así, puede decirse que el objeto de la presente invención se refiere a un método de preparación de hexaaluminatos y derivados suyos con propiedades texturales mejoradas, a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio, y a su aplicación como catalizadores, por ejemplo en la reacción de reformado seco de metano. El método general de preparación de hexaaluminatos de la presente invención abarca varias alternativas para la obtención del precursor del hexaaluminato, preferiblemente en forma sólida, una de las cuales, el procedimiento de dilución con alcoholes, no había sido propuesta hasta ahora para tal fin y que supone una alternativa con ventajas específicas (especialmente respecto al favorecimiento de la interacción entre cationes) y variantes respecto a los métodos habituales sobre las que poder ejercer nuevas modificaciones con las cuales buscar mejoras adicionales.

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método para la preparación de hexaaluminatos con propiedades texturales mejoradas de fórmula general



donde

35

A es un catión de un metal seleccionado del grupo de los metales alcalino-térreos con peso atómico igual o superior al del Ca y los lantánidos, o una combinación de cationes de metales seleccionados de dicho grupo,

5 B es un catión de un metal de transición o una combinación de cationes de distintos metales de transición, incluidos entre ellos los metales nobles

x es un número racional que varía entre 0 y 2,

10 a partir de escorias salinas procedentes de procesos de reciclaje de aluminio, que comprende las etapas de:

a) obtener una disolución que contiene Al^{3+} a partir de la escoria salina por medio de las subetapas de

15

- i) poner en contacto la escoria salina con una disolución acuosa ácida o básica,
- ii) dejar reaccionar la disolución con la escoria salina,
- iii) separar la escoria salina de la fase acuosa que contiene Al^{3+} en disolución,

20 b) obtener un precursor del hexaaluminato en un líquido mediante un procedimiento en el que se mezcla la disolución acuosa que contiene Al^{3+} , gota a gota, con otra disolución que contiene los cationes metálicos A y, si x es distinto de 0, también contiene B;

c) someter el precursor sólido obtenido en la etapa b) a un tratamiento térmico de
25 calcinación a una temperatura comprendida entre 800 °C y 1000 °C.

La etapa b) de obtención del precursor se lleva a cabo mediante un procedimiento que, preferiblemente, se selecciona del grupo de:

i) un procedimiento de coprecipitación, que comprende las subetapas de:

30

a. mezclar la disolución que contiene los cationes metálicos A y, si x es distinto de 0, también B, con la disolución que contiene Al^{3+} , añadiendo ambas disoluciones simultáneamente, gota a gota y en caliente, sobre una disolución caliente que contiene un agente precipitante,

35

b. dejar reaccionar la mezcla obtenida en la subetapa a. como mínimo hasta que se termine de añadir la disolución que contiene Al^{3+} y hasta un máximo de 16 h,

- c. opcionalmente, separar el sólido formado en la subetapa b. del sobrenadante; y
- d. opcionalmente, someter el sólido obtenido en b o en c. a un tratamiento de secado;

5

ii) un procedimiento de dilución con alcoholes, que comprende las subetapas de:

- a. añadir la disolución que contiene Al^{3+} , gota a gota, a la disolución que contiene los cationes metálicos A y, si x es distinto de 0, también B,
- 10 b. añadir la disolución con la mezcla de los cationes metálicos A, B si x es distinto de 0, y Al^{3+} obtenida en la subetapa a., gota a gota, a una disolución que contiene al menos un alcohol, que se selecciona del grupo de etilenglicol, isopropanol, etanol, metanol, n-hexanol, polietilenglicol y polietilenglicol monolaurato, y mezclas de los mismos,
- 15 c. dejar reaccionar la mezcla obtenida en la subetapa b. al menos hasta que se termine de añadir la disolución con la mezcla de los cationes metálicos obtenida en la subetapa a. y hasta un máximo de 30 minutos,
- d. opcionalmente, someter la disolución obtenida en la subetapa c. a un tratamiento de secado hasta obtener un sólido.

20

Siguiendo este método, en la etapa b) se obtienen los precursores de los hexaaluminatos, preferiblemente en forma sólida, ya sea por efecto de su precipitación o bien por efecto de su desecación (dependiendo del procedimiento de preparación de los precursores utilizado). El precursor es sometido, preferiblemente, a un tratamiento térmico inicial que produce el secado del mismo, y luego es sometido a continuación a un tratamiento térmico final, al que habitualmente se denomina calcinación, a temperatura comprendida entre 800 y 1000 °C que produce los hexaaluminatos con propiedades texturales mejoradas, útiles para ser utilizados como adsorbentes o como catalizadores.

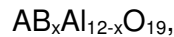
25

30 Otro aspecto de la presente invención es el uso de los hexaaluminatos obtenidos por el método de la presente invención como adsorbentes y/o como catalizadores. Se prefiere el uso como catalizadores, particularmente en reacciones que tienen lugar a temperaturas elevadas, para lo que el hexaaluminato preferiblemente presenta una superficie específica comprendida entre 1 m²/g y 60 m²/g. Una posible realización es el uso como catalizadores en reacciones de formación de gas de síntesis (producción de H₂ y CO) a partir del reformado de CH₄ y/u otros hidrocarburos en presencia de CO₂, así como también la

35

combustión y oxidación parcial de CH₄, y la descomposición de N₂O. Para el reformado en seco de CH₄ (conversión de CH₄ en presencia de CO₂ para la producción de H₂ y CO), se prefiere que el hexaaluminato seleccionado contenga Ni²⁺ en su estructura.

- 5 Un aspecto más de la presente invención son los hexaaluminatos obtenidos por el procedimiento de la presente invención. Preferiblemente, se trata de hexaaluminatos obtenidos por el procedimiento de la presente invención de fórmula general



10

donde

A es un catión seleccionado del grupo de La³⁺, Ce³⁺, y combinaciones de los mismos,

15

B que puede sustituir parcial o completamente las posiciones del Al³⁺ cristalográfico que puede ser Ni²⁺ o estar ausente (es decir, x = 0)

x es un número racional que varía entre 0 y 2,

20

y que presentan una superficie específica igual o superior a 1 m²/g. En particular están incluidos dentro de la presente invención aquellos en los que x es 0 y A es un catión seleccionado del grupo de La³⁺, Ce³⁺, o combinaciones de los mismos, en los que la relación cationes metálicos / Al³⁺ es de 1/12. En concreto, tales hexaaluminatos pueden ser LaAl₁₂O₁₉, CeAl₁₂O₁₉, La_{0,8}Ce_{0,2}Al₁₂O₁₉, muy especialmente aquellos obtenidos por el método de la presente invención en los que la disolución que contiene Al³⁺ se ha obtenido tratando una escoria salina con un ácido, especialmente HCl.

25

Son realizaciones de la invención aquellas en las que la superficie específica está comprendida entre 1 m²/g y 60 m²/g. Preferiblemente, la superficie específica es superior a 10 m²/g.

30

También son realizaciones de la invención aquellas en las que el volumen total de poros está comprendido entre 0,0001 y 0,4000 cm³/g.

35

Breve descripción de las figuras

Fig. 1: Difractogramas de rayos X de hexaaluminatos de La sintetizados por el procedimiento de coprecipitación con precursores de aluminio comerciales y de aluminio extraído con una disolución ácida de escorias salinas. A título comparativo, se incluye en panel inferior el patrón de difracción del $\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$ en polvo con su número de referencia.

Fig. 2: Difractogramas de rayos X de hexaaluminatos de La sintetizados por el procedimiento de dilución con alcoholes con aluminio extraído con una disolución ácida de escorias salinas. A título comparativo, se incluyen los patrones de difracción de las muestras $\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{LaMgAl}_{12}\text{O}_{19}$ en polvo.

Fig. 3: Conversión de CH_4 y CO_2 y razón molar H_2/CO , según el tiempo en corriente (TOS), en la reacción de reformado seco de CH_4 . Catalizadores: R-NiLaCeAl₁₁O₁₉ calcinado a 1200 °C y EA-NiCeAl₁₁O₁₉ calcinado a 1000 °C. Condiciones de reacción: GHSV = 120000 $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, Temperatura de reacción = 700 °C, P = atmosférica, composición molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{He} = 10:10:80$, peso de catalizador = 25 mg.

Descripción de la invención

Tal como se ha comentado anteriormente, el objeto de la presente invención se refiere a la fabricación de hexaaluminatos y derivados suyos con propiedades texturales mejoradas a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio, a los hexaaluminatos obtenidos por dicho procedimiento y al uso de los mismos como adsorbentes y/o catalizadores.

El proceso de síntesis se lleva a cabo empleando directamente y, preferiblemente, en caliente, la disolución que contiene Al^{3+} , sin ningún paso de acondicionamiento y aplicando nuevos procedimientos para la obtención de los precursores de los hexaaluminatos en los que no es necesario el control del pH. Estos nuevos procedimientos, concretamente, son dos métodos alternativos de obtención de los precursores de hexaaluminatos, bien como precipitado o en solución alcohólica, con resultados aproximadamente similares: son los procedimientos que se denominan en el presente documento procedimiento de coprecipitación, y procedimiento de dilución con alcoholes. A continuación, los precursores de hexaaluminatos obtenidos por uno cualquiera de los dos procedimientos son sometidos, preferiblemente, a tratamiento de secado inicial, del que se obtienen los precursores en

forma sólida y separados del medio en el que se han formado, y posterior tratamiento térmico a temperatura comprendida entre 800 y 1000 °C, para obtener los hexaaluminatos propiamente dichos, con preferencia por el valor de 1000 °C o cercano a él, en el que se obtienen estructuras bien definidas. En el estado de la técnica las temperaturas necesarias para la obtención de hexaaluminatos oscilan entre 1100 y 1600 °C en función de la naturaleza del catión A o B presente en la estructura, de modo que la calcinación a temperatura inferior es una ventaja técnica importante respecto de los métodos comúnmente conocidos. Además, los hexaaluminatos objeto de la presente invención presentan superficies específicas generalmente comprendidas entre 10 y 60 m²/g, pudiendo extenderse el intervalo de 1 m²/g a cerca de 160 m²/g, es decir, notablemente superiores a las obtenidas por muchos de los métodos conocidos en el estado de la técnica y, en cualquier caso, adecuadas para su uso como catalizadores. Tal como se utiliza en el presente documento, se considera que un hexaaluminato presente propiedades texturales mejoradas cuando su superficie específica es de al menos 1 m²/g, que es un valor adecuado para su uso como catalizador, particularmente en reacciones como el reformado de hidrocarburos (preferentemente metano) o la oxidación de diversos componentes de biomásas gasificadas.

Los hexaaluminatos sintetizados pueden ser utilizados como catalizadores, por ejemplo en la reacción de reformado seco de metano para la producción de gas de síntesis, proceso para el cual, como en otros documentos del estado de la técnica, se prefieren los hexaaluminatos que incluyen Ni²⁺ en sus estructura.

La presente invención comprende nuevos métodos de síntesis de hexaaluminatos que permiten emplear, directamente y en caliente, la disolución acuosa procedente de la extracción de Al³⁺ de una escoria salina. Para ello, el material de partida (la escoria salina) es tratado con disoluciones de ácidos o de bases para extraer aluminio, teniendo en cuenta como variables el tiempo y la temperatura de tratamiento. Esta primera etapa de tratamiento del material de partida ya fue descrita y optimizada en una patente anterior, concretamente la Patente Española ES2350435 [49], dirigida al aprovechamiento de la escoria salina una vez tratada para la síntesis de compuestos con una estructura diferente a la de los hexaaluminatos: los hidróxidos dobles laminares conocidos como arcillas aniónicas, compuestos tipo hidrotalcitas o hidróxidos metálicos mixtos de fórmula [Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)₂(Aⁿ⁻)_{x/n}].mH₂O (donde M(II) es un catión divalente (Me²⁺), M(III) es un catión trivalente (Me³⁺), A es un anión de carga n, y es un número racional comprendido entre 0,2 y 4, que determina la densidad de carga en cada capa y la capacidad de

intercambio iónico). El procedimiento de extracción del aluminio descrito en dicha patente española consiste en poner en contacto una escoria salina de aluminio con una disolución acuosa, ácida o alcalina. Las condiciones en las que se lleva a cabo esta etapa de contacto con la escoria o de extracción del aluminio pueden ser cualesquiera, siempre y cuando den lugar a la extracción de aluminio. La temperatura del proceso de contacto generalmente es la temperatura ambiente, pero puede estar en el intervalo comprendido entre 20 °C y la temperatura de reflujo, que será de aproximadamente 100 °C a una presión de 101,33 kPa (1 atmósfera). La presión a la que se lleva a cabo esta etapa puede ser la presión atmosférica, pero también puede llevarse a cabo a presiones superiores. El tiempo de contacto depende en gran medida de la temperatura de reacción, pero generalmente está en el intervalo de 0 a 2 h. Preferiblemente, esta etapa a) de extracción se lleva a cabo en un recipiente con agitación aunque, opcionalmente y/o con posterioridad a un primer paso de agitación, puede llevarse a cabo en condiciones de reflujo.

En la presente invención se emplea el aluminio extraído de escorias salinas siguiendo el mismo método descrito en la patente española ES2350435, empleando también directamente, y añadiéndola gota a gota, la disolución obtenida como sobrenadante en el proceso de activación del residuo (la escoria salina). Pero en la presente invención, dicha disolución con el aluminio extraído se utiliza para la síntesis de productos distintos, no mencionados en dicha patente española y que presentan una estructura diferente y peculiar, a menudo difícil de obtener, y diferente a la estructura de las arcillas aniónicas o hidrotalcitas: hexaaluminatos, además con valores elevados de superficie específica. Y, sorprendentemente, la utilización directa de la solución que contiene el Al^{3+} extraído de la escoria salina, en combinación con la adición de dicha disolución con Al^{3+} gota a gota con la adición gota a gota también de la disolución que contiene los restantes cationes metálicos que se quiere que formen parte de la estructura del hexaaluminato (ya sea simultáneamente con la disolución que contiene el Al^{3+} , o tras haber incorporado este último catión también a la misma disolución) en el recipiente en el que se forman los precursores, facilitando la obtención de los precursores mediante cualquiera de los dos procedimientos alternativos compatibles con la presente invención y que forman parte de la misma (coprecipitación y dilución con alcoholes), da lugar a que se puedan obtener hexaaluminatos calcinando los precursores a temperaturas inferiores a las requeridas en el estado de la técnica (entre 800 °C y 1000 °C, frente a los 1100 °C – 1600 °C habituales, aunque el intervalo de temperaturas de calentamiento se puede extender hasta, p. ej., 1200 °C para mayor seguridad, como se ha hecho con algún hexaaluminato concreto en el

Ejemplo 2), hexaaluminatos que, además, presentan valores de superficie específica que los hacen adecuados para uso como catalizadores en reacciones a alta temperatura..

Como en la patente española ES2350435, se prefiere que la escoria salina sea una escoria
5 procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio, con especial preferencia por las escorias procedentes de un horno rotatorio de eje fijo, y muy especialmente cuando presentan un tamaño igual o inferior a 1 mm. Pero el procedimiento de la presente invención también puede aplicarse a escorias salinas procedentes de otros procesos relacionados con el aluminio, quedando incluidas esas otras alternativas dentro del alcance
10 de la invención.

En cuanto a la relación entre los reactivos, se considera apropiado poner en contacto, por ejemplo, 2 g de escoria salina con 0,2 litros de disolución acuosa, ácida o básica, como en los Ejemplos de la presente solicitud.

De todas las variables del proceso de extracción del aluminio estudiadas en la patente ES2350435, las más importantes son el pH de la disolución de activación, la concentración de los agentes químicos, el tiempo y la temperatura de contacto.

Se prefiere que el pH de la disolución de extracción sea inferior a 2 o superior a 10, aunque depende de la concentración del ácido o de la base. En concreto, la concentración de los ácidos y bases utilizados en este trabajo variaron entre 0 y 2 mol/litro, observándose que se obtiene mayor cantidad de aluminio extraído cuando se emplean concentraciones de 2 mol/litro.

Respecto a la concentración de la disolución acuosa ácida o alcalina, se prefieren concentraciones de 2 mol/litro o inferiores. Así, en dicha disolución acuosa pueden estar presentes uno o más compuestos ácidos o uno o más compuestos básicos a concentraciones comprendidas, preferiblemente, entre 0 y 2 mol/litro. Los ácidos pueden
30 ser origen orgánico o mineral, tales como los ácidos nítrico (HNO_3), sulfúrico (H_2SO_4) o clorhídrico (HCl). Entre los posibles compuestos de carácter básico que pueden añadirse para conseguir disoluciones alcalinas destaca el hidróxido sódico (NaOH), pero también pueden utilizarse otros, como el bicarbonato sódico (NaHCO_3), el cual, da lugar a pH alcalinos más próximos a la neutralidad, de alrededor de 8.

En cuanto a la temperatura de extracción, puede estar comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo, pero es preferible esta última dado que la cantidad de aluminio extraída es mayor.

- 5 Una vez transcurrido el tiempo de contacto que se haya considerado adecuado, se procede a la separación de la escoria salina de la disolución con la que se han extraído el aluminio en forma de cationes Al^{3+} . Para llevar a cabo la etapa de separación de la escoria salina, puede utilizarse cualquier técnica de separación, tal como filtración, centrifugación, decantación del sobrenadante tras dejar en reposo la mezcla de escoria salina y disolución
10 y otros similares. En la presente invención, se prefiere la utilización de filtración.

Las subetapas que acaban de describirse, que dan lugar a la obtención de la disolución que contiene Al^{3+} a partir de escorias salinas, están comprendidas en el procedimiento descrito en la patente de número de publicación ES2673587 B2 y coinciden en la forma de
15 llevarse a cabo con lo descrito en dicho documento de patente, aunque en el mismo no se mencionaba que el uso de dicha disolución y, concretamente, que la adición de la misma gota a gota y en caliente a un recipiente en el que se va a mezclar con otros cationes metálicos, pudiera tener algún interés o alguna ventaja para la preparación de otras estructuras sólidas de las que forma parte el catión Al^{3+} distintas de las arcillas aniónicas,
20 no mencionándose en dicha patente una posible aplicación para la preparación de compuestos con una estructura tan peculiar como la de los hexaaluminatos, que son el objeto de la presente invención. Las etapas que se detallan a continuación ya están específicamente destinadas a la síntesis de hexaaluminatos y diseñadas para ello.

- 25 El aluminio en forma catiónica presente en la disolución acuosa resultante de la etapa a) del método de la presente invención se utiliza para la síntesis de hexaaluminatos. Dicha síntesis se efectúa según esta invención, utilizando directamente y, si desea, en caliente, la disolución en que se ha extraído el aluminio, sin ningún paso de acondicionamiento, pero añadiéndola gota a gota al recipiente en el que se mezcla con los cationes metálicos A y
30 B, todo lo cual no había sido descrito hasta ahora en ninguno de los métodos del estado de la técnica destinados a la preparación de hexaaluminatos. El método de preparación de hexaaluminatos de la presente invención es el objeto principal de la invención, como se ha explicado más arriba. El rango de temperaturas en el que se puede utilizar la disolución que contiene Al^{3+} extraído de las escorias salinas, sin necesidad de un calentamiento
35 adicional de dicha disolución que contiene el Al^{3+} extraído, sería entre 40 y 60 °C ó 70 °C, si el precursor se obtiene por el método de coprecipitación, no siendo crítica la temperatura

cuando se usa la dilución con alcoholes. La disolución que contiene Al^{3+} se somete a reacción con una disolución que contiene los cationes de los restantes metales que van a formar parte de la estructura del hexaaluminato para obtener un precursor del hexaaluminato, lo cual puede conseguirse, según el método de la presente invención, mediante al menos dos procedimientos distintos, a los que se ha denominado coprecipitación y disolución con alcoholes, aunque el método de la presente invención es compatible con otros procedimientos de obtención de precursores. Dependiendo del procedimiento concreto de obtención del precursor, la mezcla del catión del aluminio y la de los restantes cationes metálicos se lleva a cabo bien añadiendo la disolución que contiene Al^{3+} y la disolución que contiene los restantes cationes metálicos al mismo tiempo, gota a gota, a la disolución que contiene el agente precipitante (caso del procedimiento de coprecipitación), o bien porque la disolución que contiene el Al^{3+} se añade previamente sobre la disolución que contiene los restantes cationes metálicos y la disolución formada, con la mezcla de todos los cationes metálicos, se añade a continuación al recipiente en el que se produce el precursor (caso del procedimiento de dilución con alcoholes, donde no es necesario agente precipitante). En el caso de emplearse una temperatura de extracción más baja de 40 °C, la cantidad de aluminio extraído será mucho menor. En esta situación, la cantidad de hexaaluminato que se pueda sintetizar será también menor o será necesario aumentar el volumen de los equipos dado que los volúmenes de las disoluciones para mantener los rendimientos serán también mayores. En este segundo caso, aumentará el volumen de agua a gestionar. Hay que indicar también que, si la extracción del aluminio se produce a menor temperatura, será necesario un paso adicional de calentamiento de la disolución que contiene Al^{3+} , hasta al menos 40 – 60 °C ó 70 °C, dado que la reacción para la obtención de los precursores del hexaaluminato debe producirse en caliente, en el caso del procedimiento de coprecipitación. Por ello, la temperatura de la disolución que contiene los metales divalentes y el agente precipitante también debería ser de al menos 40 – 70 °C, preferiblemente al menos 40 – 60 °C, cuando se añade el Al^{3+} y debe mantenerse al menos a esa temperatura durante el tiempo de reacción entre el Al^{3+} y los demás reactivos que dan lugar al hexaaluminato. En el caso del procedimiento de dilución con alcoholes, esta subetapa de calentamiento no es limitante.

La preparación del precursor mediante el procedimiento de coprecipitación que forma parte del método de la presente invención, requiere la preparación de tres disoluciones. En la primera, como ya se ha mencionado, se parte de una disolución acuosa que contiene aluminio que procede del ataque, con disoluciones ácidas o básicas, de escorias salinas generadas en el reciclaje de la chatarra y subproductos de aluminio. Esta disolución no se

somete a ningún paso adicional intermedio de preparación, salvo que esté a temperatura inferior y requiera un calentamiento hasta 40 °C – 70 °C. Adicionalmente se prepara otra disolución que contenga los otros cationes que van a formar parte de la estructura del hexaaluminato. El pH de esta disolución debe ser ácido y puede estar comprendido entre 0 y 5. Estas dos disoluciones se añaden gota a gota, y preferiblemente bajo agitación, a otra disolución que contiene el agente precipitante. El agente precipitante es preferentemente carbonato amónico, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, preferiblemente a una concentración 1 mol/dm³, que es la que provocará la precipitación. Pueden utilizarse otros agentes precipitantes, que incluyen el hidróxido de amonio y de sodio.

El tiempo de reacción entre las disoluciones puede variar, aunque se considera adecuado, cualquier que sea el procedimiento de preparación de precursores utilizado, que esté comprendido entre al menos hasta que se termine de añadir la disolución con el aluminio y hasta un máximo de 16 h, prefiriéndose que esté entre 1 y 6, como en el Ejemplo 1 de la presente solicitud, en el que se emplea el procedimiento de coprecipitación. La reacción se lleva a cabo bajo agitación, siendo recomendable que la velocidad de agitación se encuentre en el intervalo entre 100 y 700 r.p.m.

Preferiblemente, el precursor se separa del medio líquido en el que se ha formado antes de ser sometido al tratamiento térmico de calcinación, mediante una técnica que se selecciona, por ejemplo, del grupo de filtración (como en el Ejemplo 1), centrifugación, decantación o evaporación directa del disolvente. También se prefiere que se someta a un tratamiento térmico de secado, opcionalmente (pero también preferiblemente) tras haber sido separado del medio líquido (sobrenadante) en el que se ha formado, tratamiento de secado que puede producirse en una estufa a presión atmosférica, o a vacío. Cuando el secado se produce en estufa, se prefiere que dure entre 4 h y 24 h, y más preferiblemente, que se produzca a 100 °C durante 16 h.

Este método, además de servir para valorizar las escorias salinas obteniendo una disolución con Al^{3+} que se utiliza directamente para la obtención de los precursores, tiene la ventaja de que no es necesario controlar el pH de la reacción, a diferencia de los métodos de coprecipitación reportados hasta la fecha, tal como el descrito en la solicitud CN1326607 o en el artículo de Ersson *et al.* del 2006 discutidos anteriormente, en los que sí era necesario controlar el pH de la reacción. En cualquiera de dichos métodos, a diferencia del procedimiento de coprecipitación modificado de la presente invención, ni la disolución que contiene el Al^{3+} ni la disolución que contiene los cationes de los otros metales se añaden

de forma separada (aunque simultánea) gota a gota sobre el agente precipitante, sino que en ambos casos se prepara una disolución que contiene todos los cationes metálicos que van a formar parte del hexaaluminato y la misma se vierte sobre el agente precipitante, incluso indicándose que ese paso debe hacerse rápidamente, como puede leerse en la solicitud CN1326607.

Sorprendentemente, esta variación en el procedimiento de coprecipitación da lugar a que los hexaaluminatos de la presente invención puedan obtenerse a partir de sus precursores utilizando temperaturas de calcinación preferentemente de entre 800 °C y 1000 °C, obteniéndose los hexaaluminatos con mayor superficie específica a temperaturas de alrededor de 800 °C a 1000 °C (que es el intervalo preferido de calcinación) y estando la estructura del hexaaluminato completamente formada a 1000 °C, que es la temperatura particularmente preferida, con un tiempo de calcinación de 0,5 h a 4 h, preferiblemente 2 h. En cualquiera de los métodos del estado de la técnica en los que se utiliza coprecipitación que se discutieron anteriormente, es necesario que exista una fase de calentamiento a temperatura superior a 1000 °C para obtener hexaaluminatos de las características deseadas.

Por tanto, la etapa de obtención de precursores de hexaaluminatos por el procedimiento de coprecipitación, por sí misma, constituye una alternativa a los procedimientos del estado de la técnica que incorpora unas variantes de los mismos que no había sido descrita en ellos y que da lugar, entre otras, a una ventaja inesperada en lo que se refiere a los rangos de temperatura de calcinación que es válido utilizar para obtener hexaaluminatos con las características deseadas.

El método de la presente invención de preparación de hexaaluminatos a partir de escorias salinas procedentes de procesos de reciclaje del aluminio, en el que los precursores se obtienen mediante el procedimiento de coprecipitación modificado que se acaba de describir, puede así definirse también como un método que comprende las etapas de:

- a) poner en contacto la escoria salina con una disolución acuosa ácida o básica;
- b) dejar reaccionar la disolución con la escoria salina;
- c) separar la escoria salina de la disolución acuosa con Al^{3+} resultante;
- d) añadir la disolución acuosa de la etapa c), gota a gota, en caliente y juntamente con otra disolución que contiene cationes metálicos, sobre una disolución caliente que contiene un agente precipitante;

- e) dejar reaccionar al menos hasta que se termine de añadir la disolución con el aluminio y hasta un máximo de 16 h.

en donde las etapas d) y e) serían las propias del procedimiento de obtención de
5 precursores por coprecipitación modificada.

El método de obtención de los hexaaluminatos comprende las etapas adicionales de:

- f) separar el sólido formado en e) del sobrenadante;
- 10 g) someter el sólido obtenido en f) a tratamiento térmico inicial (que puede ser en estufa o a vacío).
- h) someter el sólido obtenido en g) a tratamiento térmico final, a temperatura comprendida preferentemente entre 800 y 1000 °C, preferiblemente 1000 °C.

15 En un segundo procedimiento de obtención de precursores, el procedimiento por dilución con alcoholes, la disolución acuosa que contiene el catión aluminio se añade, gota a gota pero sin necesidad de otro tratamiento, sobre la dilución que contiene los cationes de otros metales: los cationes metálicos A y, si tienen que estar presentes cationes B (es decir, si x es distinto de 0 en la fórmula del hexaaluminato a formar), también los cationes metálicos
20 B. A continuación, la disolución formada, con la mezcla de todos los cationes metálicos, se adiciona gota a gota y sin necesidad de control del pH a una disolución que contiene uno o más alcoholes, que pueden ser isopropanol y/o etilenglicol, pero también otros como etanol, metanol y n-hexanol, incluyendo también polietilenglicol y polietilenglicol monolaurato, o mezclas de los mismos. Se debe dejar que transcurra la reacción al menos
25 hasta que se termine de añadir la disolución con los metales y hasta un máximo de 30 minutos.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, no se obtiene un precipitado, sino que es conveniente someter la mezcla obtenida a un tratamiento de secado (que puede ser en
30 estufa, a vacío, o incluso un tratamiento adicional en un reactor autoclave por un tiempo máximo de 24 h) para obtener el precursor en forma sólida y someterlo al tratamiento final de calcinación para obtener el hexaaluminato.

En la realización del método de la invención en la que los precursores se obtienen por este
35 procedimiento de dilución en alcoholes, no es necesario que la disolución que contiene el Al^{3+} esté caliente cuando se añade a la disolución que contiene los cationes metálicos A y

(si tienen que estar presente en el hexaaluminato) también B, aunque se prefiere que esté a una temperatura de 40 °C a 70 °C por sencillez del procedimiento, dado que es el rango de temperaturas en el que probablemente se habrá obtenido de la etapa de extracción del Al^{3+} de la escoria salina y así, puede utilizarse directamente. En cuanto a la disolución que
5 contiene uno o más alcoholes, preferiblemente contiene al menos etilenglicol y, opcionalmente, también isopropanol. Independientemente de las preferencias anteriores, se prefiere que la reacción de la disolución de alcoholes con la mezcla de cationes metálicos se produzca con agitación, y también se prefiere que, una vez transcurrido el tiempo de reacción, se someta la mezcla a un tratamiento de secado a temperatura
10 comprendida entre 60 °C y 120 °C durante un tiempo comprendido entre 4 y 24 h hasta obtener un sólido, opcionalmente seguido de un tratamiento adicional en reactor autoclave por un tiempo máximo de 24 h. Todas estas preferencias sobre las condiciones de formación del precursor mediante el procedimiento de dilución con alcoholes pueden elegirse de forma independiente y pueden combinarse unas con otras.

15 Como en el caso anterior, este método tiene la ventaja de que no es necesario controlar el pH de la reacción. Como ventaja adicional está que, si está presente, el etilenglicol favorece la interacción entre los metales que forman parte de la estructura del hexaaluminato, sin llegar a formar el alcóxido metálico, por lo que se prefiere que al menos el etilenglicol esté
20 presente en la disolución de uno o más alcoholes, más preferiblemente mezclado con isopropanol, como en el Ejemplo 2, donde se utiliza una disolución de etilenglicol e isopropanol 50%-50% (1:1 volumen:volumen). De igual forma, se pretende evitar la presencia excesiva de agua que puede favorecer el sinterizado de los cristales de hexaaluminato, reduciendo el desarrollo textural del óxido. Además, de nuevo, la
25 temperatura necesaria para que se forme un hexaaluminato con la estructura deseada es menor que en los métodos habituales del estado de la técnica, pudiendo estar comprendida preferentemente entre 800 °C y 1000 °C, por ejemplo durante 4 h a 24 h, prefiriéndose particularmente el calentamiento a 1000 °C durante de 6 h a 16 h a presión atmosférica, por ejemplo, durante 6 h, como en el Ejemplo 2.

30 Merece destacarse que ninguno de los métodos de preparación de hexaaluminatos del estado de la técnica incluye o propone un paso en el que los cationes metálicos que deben formar parte de la estructura del hexaaluminato se mezclen con alcoholes, ni se ha encontrado ningún documento que sugiera que dicho procedimiento pudiera utilizarse para
35 preparar hexaaluminatos, por lo que el método de la invención en el que se utiliza este procedimiento de dilución con alcoholes para obtener los precursores de hexaaluminato

constituye una alternativa nueva e inventiva a los procedimientos habituales. Al ser un método nuevo y cuya utilización no se había sugerido, tampoco había razón para esperar que obtener los precursores utilizando este procedimiento permitiera disminuir la temperatura a la que se forman hexaaluminatos.

5

Por tanto, la etapa de obtención de precursores de hexaaluminatos por el procedimiento de dilución en alcoholes de la disolución que contiene los cationes metálicos, especialmente cuando esta se añade gota a gota, constituye por sí misma una alternativa a los procedimientos del estado de la técnica no descrita hasta ahora y que da lugar, entre
10 otras, a una ventaja inesperada en lo que se refiere a los rangos de temperatura de calcinación que es válido utilizar para obtener hexaaluminatos con las características deseadas pero que también aporta otra ventaja, independiente de si se consigue o no disminuir la temperatura de calcinación, que es la ventaja, como ya se ha apuntado, de permitir evitar la presencia excesiva de agua que puede favorecer el sinterizado de los
15 cristales de hexaaluminato, reduciendo el desarrollo textural del óxido. Además, como se demuestra en el Ejemplo 2, este procedimiento de preparación de precursores de hexaaluminatos es perfectamente compatible con la utilización de escorias salinas como fuente de la que extraer el aluminio, dando lugar a una disolución con Al^{3+} que se combina con la disolución que contiene otros cationes y que luego se añade a la solución con
20 alcoholes. Así, la realización del método de la presente invención de preparación de hexaaluminatos a partir de escorias salinas procedentes de procesos de reciclaje del aluminio, en el que la etapa de obtención de los precursores incluye el procedimiento de dilución con alcoholes que se acaba de describir, es una realización nueva e inventiva que puede definirse también como un método que comprende las etapas de:

25

- a) poner en contacto la escoria salina con una disolución acuosa ácida o básica;
- b) dejar reaccionar la disolución con la escoria salina;
- c) separar la escoria salina de la disolución acuosa con Al^{3+} resultante;
- d) añadir la disolución acuosa de la etapa c), gota a gota, a otra disolución que
30 contiene cationes metálicos;
- e) añadir la disolución acuosa de la etapa d), gota a gota, a una mezcla de alcoholes, que preferiblemente etilenglicol y, más preferiblemente, incluye también isopropanol;
- f) dejar reaccionar al menos hasta que se termine de añadir la disolución con los
35 metales y hasta un máximo de 30 minutos.

El método comprende las etapas adicionales de:

- g) someter la disolución obtenida en f) a tratamiento de secado, que puede ser en estufa durante de 4 h a 24 h (preferiblemente 16), a vacío, e inclusive ir seguido de un tratamiento adicional en reactor autoclave por un tiempo máximo de 24 h,
- h) someter el sólido obtenido en g) a tratamiento térmico final a temperatura comprendida preferentemente entre 800 y 1000 °C.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, puede verse que en el procedimiento de formación de precursores de dilución con alcoholes de la presente invención, esta reacción consiste en añadir gota a gota, y preferiblemente bajo agitación, la disolución que contiene Al^{3+} y los cationes metálicos sobre una solución de uno o más alcoholes, preferiblemente una mezcla de alcoholes. En este procedimiento, como se ha comentado, no es crítico que la disolución que contiene el Al^{3+} esté caliente, aunque puede añadirse así sobre la disolución que contiene los demás cationes metálicos, para no tener que modificar la temperatura a la que se obtiene en la extracción de aluminio de las escorias salinas y simplificar lo posible el procedimiento.

En cuanto al catión "A" de los hexaaluminatos, sea cual sea el procedimiento por el cual se prepara el precursor, es un catión de un metal que se tiene preferencia por que se seleccione del grupo de los cationes de los metales alcalino-térreos o los lantánidos, tales como Ca, Ba, La, Sm, Sr, Pr, Nd, Pm, Gd. Se prefieren los cationes Ca^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} , Sm^{3+} , Sr^{2+} , aunque también puede ser Pr^{2+} , Nd^{2+} , Pm^{2+} , Gd^{2+} u otros cationes metálicos, preferentemente divalentes, de tamaño grande, es decir, el de catión Ca^{2+} o superior (condición que cumplen los cationes divalentes con número atómico igual o mayor que el del Ca^{2+}). La estructura del hexaaluminato $\text{AB}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ también puede incorporar cationes de uno o más metales de transición (B) (Mn, Fe, Co, Cu, Ni, entre otros), incluidos los que se consideran metales nobles (Ir, Ru, Pd, Rh, entre otros) cuyo objetivo es sustituir parcialmente Al^{3+} , y cuya carga dependerá de su tamaño y de que puedan cumplir con la neutralidad de la estructura, por lo que pueden estar presentes en la estructura de los hexaaluminatos con diferentes cargas ($\text{Mn}^{2+/3+}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$, $\text{Cu}^{+/2+}$, Ni^{2+} , $\text{Ir}^{3+/4+}$, $\text{Ru}^{2+/4+}$, $\text{Pd}^{2+/4+}$, $\text{Rh}^{2+/3+}$, entre otros).

Las disoluciones que contienen los metales (y, en el método de coprecipitación, el agente precipitante) se preparan preferiblemente una vez que se conoce la concentración de aluminio en la disolución de extracción, eligiendo las concentraciones de las sales de los

cationes metálicos con el objeto de que se obtengan sólidos con las relaciones Me/Al^{3+} deseadas. Se tiene preferencia por el intervalo de relaciones utilizado en los Ejemplos de la presente invención, es decir, relaciones molares Me/Al^{3+} 1:12. En cuanto a las sales utilizadas, se tiene preferencia por las habituales en los métodos de preparación de hexaaluminatos, particularmente nitratos y/o cloruros, y también acetatos.

Como resultado se genera un precursor del hexaaluminato el cual se obtendrá propiamente como tal una vez tratado a alta temperatura, tras la cual se obtendrá un sólido con la estructura propia de los hexaaluminatos. Para obtener el precursor seco y separado de la mezcla de reacción en la cual se ha formado, se prefiere que el método de la invención incluya etapas posteriores en las que el precursor es separado del sobrenadante (método de coprecipitación) o del líquido en el que se ha formado y sometido a tratamiento térmico de secado. La separación del precursor del sobrenadante o del medio líquido en el que se ha formado puede efectuarse mediante filtración, centrifugación, decantación o evaporación directa del disolvente, siendo esta última técnica más apropiada para los precursores obtenidos mediante dilución en alcoholes.

El posterior tratamiento térmico del precursor consiste en someterlo a una temperatura de entre 800 y 1200 °C, para los efectos de la presente invención preferiblemente entre 800 °C y 1000 °C, más preferiblemente 1000 °C, durante un tiempo comprendido preferentemente entre 0,5 y 24 h para precursores obtenidos por cualquiera de los dos procedimientos antes detallados, tiempo que oscilará normalmente entre 4 h y 24 h ó entre 4 y 16 h, pudiendo ser suficiente un tiempo de entre 0,5 y 6 h o de entre 0,5 y 4 h. En concreto, cuando se utiliza el procedimiento de coprecipitación para obtener los precursores, es suficiente un tiempo de 0,5 a 4 h y se prefiere un tiempo de 2 h.. Esta etapa se denomina a menudo calcinación y permite obtener sólidos con estructura de hexaaluminatos.

En los Ejemplos que se presentan a continuación, se describe la síntesis de hexaaluminatos en los que se ha seleccionado La, Ce y Ni como metales representativos. Se selecciona también el método de preparación que permite incrementar la textura de los óxidos sintetizados. Los experimentos realizados muestran que su superficie específica varía entre 1 y 157 m²/g, en la mayoría de los casos entre 10 y 60 m²/g, y su volumen total de poros está comprendido entre 0,001 y 0,400, siendo más concretamente 0,395 cm³/g uno de los valores superiores obtenidos. Este grado de porosidad los hace adecuados para ser empleados en procesos catalíticos y de adsorción. Los hexaaluminatos obtenidos por

el método de la presente invención pueden considerarse nuevos e inventivos, por las particularidades de su estructura, por lo que son también un aspecto de la presente invención, particularmente aquellos cuya preparación se describe en los Ejemplos del presente documento.

5

Los ensayos que se muestran en la sección de Ejemplos, realizados con La^{3+} y Ce^{3+} , y adicionalmente con Ni^{2+} en el Ejemplo 3, son casos representativos de la aplicabilidad del método de la invención. El método se considera aplicable y adecuado para cualquier otro catión metálico, especialmente aquellos que se han utilizado previamente o que se conoce que son válidos para la preparación de hexaaluminatos, en condiciones habituales de preparación de estos compuestos, tal como se ha expuesto previamente. Los ensayos realizados en el Ejemplo 3 con los hexaaluminatos que contienen Ni^{2+} demuestra también que los hexaaluminatos de la invención pueden ser utilizados como catalizadores útiles en la síntesis de gas de síntesis (H_2/CO) a partir de reformado seco de CH_4 , aunque también se pueden emplear otros hidrocarburos. Los resultados demuestran que estos catalizadores presentan una conversión estable a 700°C , un comportamiento muy parecido al que se obtiene cuando se compara con hexaaluminatos obtenidos utilizando precursores comerciales de Al. Por ello, un aspecto más de la presente invención es el uso de los hexaaluminatos obtenidos mediante el método de la presente invención como catalizadores, con preferencia por su uso como catalizadores en la síntesis de gas de síntesis a partir del reformado seco de CH_4 (preferiblemente) o de otros hidrocarburos.

25

El método de síntesis de los hexaaluminatos y las propiedades de los mismos se explicarán ahora con más detalle por medio de los Ejemplos y las Figuras incluidas a continuación.

Ejemplos

Ejemplo 1.- Obtención de hexaaluminatos de La y Ce, método con coprecipitación.

30

En el presente Ejemplo, se utilizó una escoria salina procedente de un horno rotatorio de eje fijo y de un tamaño inferior a 1 mm para la extracción del aluminio mediante agentes químicos.

35

La extracción química se llevó a cabo empleando disoluciones acuosas de NaHCO_3 (99,7%, Sigma-Aldrich), HCl (65 %, Panreac), H_2SO_4 (98%, Panreac) y NaOH (Panreac) en varias concentraciones. Concretamente, concentraciones comprendidas entre 0 y 2

mol/litro. El tiempo de reacción con cada una de estas disoluciones también fue un parámetro estudiado, estando comprendido entre 0 y 2 h. Brevemente, en cada activación 2 g de escoria salina se ponen en contacto con 200 cm³ de disolución de reactivo químico. La velocidad de agitación de las suspensiones fue de 600 r.p.m. Transcurrido el tiempo de reacción, las suspensiones se filtraron para separar la escoria de la disolución. La cantidad de aluminio extraída se analizó mediante ICP-radial y está comprendida entre 3 y 1884 mg_{Al}/litro en función de las condiciones de tiempo de reacción, concentración del reactivo químico y temperatura (véase patente ES2673587).

Los hexaaluminatos de La y Ce se prepararon a partir de disoluciones acuosas de LaCl₃·9H₂O (grado análisis, 99,9%, Sigma) y Ce(NO₃)₃·6H₂O (grado análisis, 99,9 %, Aldrich) con objeto de obtener sólidos con relaciones molares Me/Al³⁺ 1:12 (véase Tabla 1). Las disoluciones con aluminio extraído y el resto de cationes metálicos se añadieron gota a gota y bajo agitación a 500 r.p.m, a la disolución resultante de disolver el carbonato amónico. Se buscó una relación molar (NH₄)₂CO₃/metales = 2,6. La temperatura y el tiempo de reacción fueron 60 °C y 1 h.

Tabla 1. Concentraciones de los reactivos empleados en la síntesis de hexaaluminatos.

Muestra	Al ³⁺ *	LaCl ₃ ·9H ₂ O **	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O **	(NH ₄) ₂ CO ₃ **
EB-LaAl ₁₂ O ₁₉	14,06 g/litro	6,28 g/litro	--	0,55 mol/litro
EB-CeAl ₁₂ O ₁₉	14,06 g/litro	--	7,08 g/litro	0,55 mol/litro
EB-La _{0,8} Ce _{0,2} Al ₁₂ O ₁₉	14,06 g/litro	5,03 g/litro	1,48 g/litro	0,55 mol/litro
EA-LaAl ₁₂ O ₁₉	8,96 g/litro	6,28 g/litro	--	0,55 mol/litro
EA-CeAl ₁₂ O ₁₉	7,08 g/litro	--	7,08 g/litro	0,55 mol/litro
EA-La _{0,8} Ce _{0,2} Al ₁₂ O ₁₉	7,08 g/litro	5,03 g/litro	1,48 g/litro	0,55 mol/litro

*Aluminio extraído de la escoria salina con NaOH(EB) o HCl(EA).

**Concentración en el volumen final 400 ml.

Transcurrido el tiempo de reacción, las suspensiones se filtraron para separar el sólido de la disolución. Para secar el producto, se procedió a un calentamiento a 80 °C a presión atmosférica durante 12 h. La calcinación se llevó a cabo durante un período de 0,5 h a 4 h, siendo preferible 2 h.

5

Las propiedades texturales, superficie específica y volumen total de poros, de los sólidos obtenidos se determinaron mediante adsorción de N₂ (Air Liquide, 99,999 %) a -196 °C en un equipo volumétrico estático comercial (ASAP 2020 Plus de la casa comercial Micromeritics). Los sólidos fueron desgasificados previamente durante 24 h y a una presión inferior a 0,1 Pa. La cantidad de sólido utilizado en el experimento fue de 0,2 g.

10

Los resultados referentes a las propiedades texturales obtenidos para los hexaaluminatos sintetizados a partir de la extracción de aluminio con disoluciones de NaOH y de HCl de concentración 2 mol/litro se muestran a continuación en la Tabla 2. Se incluye información sobre las muestras R obtenidas a partir de las mismas condiciones de síntesis, pero con Al(NO₃)₃·9H₂O como fuente de Al³⁺ en lugar de Al³⁺ extraído de la escoria salina.

15

Estos materiales también fueron caracterizados mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro SIEMENS, modelo D5000. Un ejemplo representativo se presenta en la Fig. 1, donde se representan los datos de intensidad, en unidades arbitrarias, en función del ángulo de difracción (2θ), como es habitual en los difractogramas de rayos X. Se incluye también, a título comparativo, el patrón de difracción del LaAl₁₂O₁₉ en polvo, según la carta 00-033-0699 de la base de datos de PDF (*"powder diffraction file"*: carta de difracción en polvo), que se puede adquirir por ejemplo a través de la página web del ICDD (*International Center for Diffraction Data*: Centro Internacional de Datos de Difracción, www.icdd.com).

20

25

Los resultados de difracción de rayos X incluidos en la Fig. 1 confirman la obtención de hexaaluminato de La a una temperatura de 1000 °C cuando el procedimiento de síntesis seguido es a partir del Al extraído bajo condiciones ácidas. En el caso del hexaaluminato sintetizado a partir de una sal de Al comercial (R), la estructura de hexaaluminato todavía no se ha desarrollado a 1000 °C: En la Fig 1 se puede ver claramente como el hexaaluminato obtenido empleando reactivos comerciales y calcinado a 1000 °C no tiene líneas de difracción nítidas de la estructura que se está buscando, que sí se observan en el caso del obtenido mediante el uso del Al extraído bajo condiciones ácidas. Se puede sugerir que las disoluciones obtenidas con el Al extraído bajo condiciones ácidas son muy homogéneas, con reducida migración de especies inorgánicas en el sólido, permitiendo la

30

35

formación de estructuras de hexaaluminatos a más bajas temperaturas. Por tanto, el método presentado en esta invención permite obtener hexaaluminatos a partir de aluminio extraído de residuos procedentes de la industria del aluminio a una temperatura más baja que si se emplean materiales de partida comerciales. En el caso de los resultados texturales incluidos en la Tabla 2, el método presentado en esta invención permite también obtener sólidos con valores altos de superficie específica y de volumen de poros, sólidos que serán adecuados para aplicarlos como adsorbentes y como catalizadores. Estas propiedades se incluyen en el Ejemplo 3 de esta invención.

Tabla 2. Propiedades texturales derivadas de la adsorción de N₂ a -196 °C.

Muestra	T _{calcificación} (°C)	S ^a (m ² /g ^c)	Vp _{Total} ^b (mL/g ^c)
EB-LaAl ₁₂ O ₁₉	1000	1,0	0,004
EB-CeAl ₁₂ O ₁₉	1000	1,5	0,002
EB-La _{0,8} Ce _{0,2} Al ₁₂ O ₁₉	1000	1,6	0,001
EA-LaAl ₁₂ O ₁₉	800	52	0,395
EA-LaAl ₁₂ O ₁₉	1000	17	0,059
EA-CeAl ₁₂ O ₁₉	1000	10	0,037
EA-La _{0,8} Ce _{0,2} Al ₁₂ O ₁₉	1000	36	0,372
R-LaAl ₁₂ O ₁₉	800	157	0,079
R-LaAl ₁₂ O ₁₉	1000	50	0,214
R-LaAl ₁₂ O ₁₉	1200	17	0,135

^a Superficie específica;

^b Volumen de poros total;

^c gramos de muestra desgasificada

Ejemplo 2.- Obtención de hexaaluminatos de La, método con dilución con alcoholes.

En el presente Ejemplo, se utilizó una escoria salina procedente de un horno rotatorio de eje fijo y de un tamaño inferior a 1 mm para la extracción del aluminio mediante agentes químicos.

El procedimiento de extracción seguido fue el mismo que en el Ejemplo 1, pero en este caso sólo se empleó HCl. Los hexaaluminatos de La se prepararon a partir de disoluciones

acuosas de $\text{LaCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (grado análisis, 99,9%, Sigma) y de Al extraído. (véase Tabla 3). Esta disolución se adiciona gota a gota a una mezcla de alcoholes, isopropanol y etilenglicol al 50%, bajo agitación a 500 r.p.m y sin control del pH. El secado se realizó a 200 °C durante 24 h en un reactor autoclave.

5

Tabla 3. Concentraciones de los reactivos empleados en la síntesis de hexaaluminatos.

Muestra	Al^{3+} *	$\text{LaCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ **	Isopropanol **	etilenglicol **
$\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$	90 g/litro	7,6 g/litro	524 g/litro	370 g/litro

*Aluminio extraído de la escoria salina con HCl.

**Concentración en el volumen final 300 ml.

- 10 Transcurrido el tiempo de reacción, el sólido obtenido se sometió a un calentamiento a temperaturas entre 800 y 1200 °C a presión atmosférica durante 6 h.

Las propiedades texturales, superficie específica y volumen total de poros, de los sólidos obtenidos se determinaron mediante adsorción de N_2 (Air Liquide, 99,999 %) a -196 °C en un equipo volumétrico estático comercial (ASAP 2020 Plus de la casa comercial Micromeritics). Los sólidos fueron desgasificados previamente durante 24 h y a una presión inferior a 0,1 Pa. La cantidad de sólido utilizado en el experimento fue de 0,2 g. Los resultados se incluyen en la Tabla 4.

15

20

Tabla 4. Propiedades texturales derivadas de la adsorción de N_2 a -196°C.

Muestra	Denominación en la Fig. 2	$T_{\text{calcinación}}$ (°C)	S^a (m^2/g^c)	$V_{p\text{Total}}^b$ (mL/g^c)
$\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$	LaHA_600 °C	600	59	0,216
$\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$	LaHA_800 °C	800	28	0,154
$\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$	LaHA_1000 °C	1000	17	0,056
$\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$	LaHA_1200 °C	1200	1,2	0,003

^a Superficie específica;

^b Volumen de poros total;

^c gramos de muestra desgasificada

- 25 Estos materiales también fueron caracterizados mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro SIEMENS, modelo D5000. Un ejemplo representativo se presenta en la

Fig. 2, en cuyo panel inferior se han incluido, a título comparativo, los patrones de difracción en polvo de $\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{LaMgAl}_{12}\text{O}_{19}$, según sus cartas de datos de difracción PDF (véase Ejemplo 1).

5 Los resultados de difracción de rayos X incluidos en la Fig. 2 confirman la obtención de hexaaluminato de La a una temperatura de 1000 °C. A esta misma temperatura, pero empleando precursores comerciales, no se desarrollaba esta estructura (véase Fig. 1): a más baja temperatura se obtiene la estructura de γ -alúmina (gráfico e) de la Fig. 2). Por tanto, este segundo método presentado en esta invención también permite obtener
10 hexaaluminatos a partir de aluminio extraído de residuos procedentes de la industria del aluminio a una temperatura más baja que si se emplean materiales de partida comerciales. En el caso de los resultados texturales incluidos en la Tabla 2, el método presentado en esta invención permite también obtener sólidos con valores altos de superficie específica y de volumen de poros, sólidos que serán adecuados para aplicarlos como adsorbentes y
15 como catalizadores. Estas propiedades se incluyen en el Ejemplo 3 de esta invención.

Ejemplo 3.- Evaluación del comportamiento catalítico en el reformado seco de CH_4 .

En el presente Ejemplo, se procedió a evaluar la capacidad de obtención de gas de síntesis
20 mediante reformado seco de CH_4 de los hexaaluminatos de Ni sintetizados. El método de preparación seguido es el que se describe en el Ejemplo 1 para la obtención del hexaaluminato de fórmula $\text{CeAl}_{12}\text{O}_{19}$ partiendo de una disolución de Al^{3+} obtenida por extracción con ácido clorhídrico (EA), donde además se incorpora Ni^{2+} a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (grado análisis, >98,5%, Aldrich).

25

Los catalizadores así sintetizados presentaron una superficie específica de 36 m^2/g tras ser sometidos a un tratamiento térmico de 1000 °C durante 16h.

Los experimentos de reformado se llevaron a cabo en un sistema de reacción automatizado
30 y controlado Microactivity-reference PID Eng & Tech, conectado en línea a un cromatógrafo de gases Agilent 6890 que permite hacer el análisis cuantitativo de los gases involucrados en la reacción. La reactividad de los catalizadores fue evaluada a presión atmosférica y a una temperatura de 700 °C. La corriente de alimentación empleada fue una relación molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{He} = 10:10:80$ con un caudal total de la mezcla de 50 ml/min y una velocidad
35 espacial (GHSV, *Gas Hourly Space Velocity*), referida al volumen total del lecho catalítico, de 120.000 $\text{gcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Para comprobar la estabilidad de los catalizadores bajo las

condiciones de reacción, el proceso (el tiempo mantenido en la corriente o TOS, del inglés *time on stream*) se alargó durante 6 h.

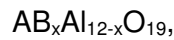
Como puede verse en los resultados incluidos en la Fig. 3, el catalizador sintetizado a partir del aluminio extraído presenta una alta estabilidad, la conversión de los reactivos y producción de productos no decae con el tiempo, que es comparable a la que se obtiene si se emplea aluminio procedente de sales comerciales. Por tanto, este catalizador obtenido a partir de aluminio procedente de un residuo industrial podría competir en cuanto a la operatividad con el que se obtiene a partir de reactivos comerciales.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de hexaaluminatos con propiedades texturales mejoradas de fórmula general

5



donde

10

A es un catión de un metal seleccionado del grupo de los metales alcalino-térreos con peso atómico igual o superior al del Ca y los lantánidos, o una combinación de cationes de metales seleccionados de dicho grupo,

15

B es un catión de un metal de transición o una combinación de cationes de distintos metales de transición,

x es un número racional que varía entre 0 y 2,

20

a partir de escorias salinas procedentes de procesos de reciclaje de aluminio, que comprende las etapas de:

a) obtener una disolución que contiene Al^{3+} a partir de la escoria salina por medio de las subetapas de

25

- i) poner en contacto la escoria salina con una disolución acuosa ácida o básica,
- ii) dejar reaccionar la disolución con la escoria salina,
- iii) separar la escoria salina de la fase acuosa que contiene Al^{3+} en disolución,

30

b) obtener un precursor del hexaaluminato en un líquido mediante un procedimiento en el que se mezcla la disolución acuosa que contiene Al^{3+} , gota a gota, con otra disolución que contiene los cationes metálicos A y, si x es distinto de 0, también B, y en el que la disolución que contiene al menos los cationes metálicos A y, si x es distinto de 0, también B, se añade también gota a gota, al líquido en el que se forma el precursor;

35

c) someter el precursor sólido obtenido en la etapa b) a un tratamiento térmico de calcinación a una temperatura comprendida entre 800 °C y 1000 °C.

2. El método según la reivindicación 1, en el que la etapa b) de obtención del precursor del hexaaluminato se lleva a cabo mediante un procedimiento que se selecciona del grupo de:

5

- i) un procedimiento de coprecipitación, que comprende las subetapas de:
 - a. mezclar la disolución que contiene los cationes metálicos A y, si x es distinto de 0, también B, con la disolución que contiene Al^{3+} , añadiendo ambas disoluciones simultáneamente, gota a gota y en caliente, sobre una disolución caliente que contiene un agente precipitante,
 - 10 b. dejar reaccionar la mezcla obtenida en la subetapa a. como mínimo hasta que se termine de añadir la disolución que contiene Al^{3+} y hasta un máximo de 16 h, con agitación,
 - c. opcionalmente, separar el sólido formado en la subetapa b. del sobrenadante;
 - 15 d. opcionalmente, someter el sólido obtenido en b. o en c. a un tratamiento de secado;

20

- ii) un procedimiento de dilución con alcoholes, que comprende las subetapas de:
 - a. añadir la disolución que contiene Al^{3+} , gota a gota, a la disolución que contiene los cationes metálicos A y, si x es distinto de 0, también B,
 - b. añadir la disolución con los cationes metálicos A, B si x es distinto de 0 y Al^{3+} obtenida en la subetapa a., gota a gota, a una disolución que
 - 25 contiene al menos un alcohol, que se selecciona del grupo de etilenglicol, isopropanol, etanol, metanol, n-hexanol, polietilenglicol y polietilenglicol monolaurato, y mezclas de los mismos,
 - c. dejar reaccionar la mezcla obtenida en la subetapa b. al menos hasta que se termine de añadir la disolución con los cationes metálicos
 - 30 obtenida en la subetapa a. y hasta un máximo de 30 minutos,
 - d. opcionalmente, someter la solución obtenida en la subetapa c. a un tratamiento de secado hasta obtener un sólido;

y en el que

35

el precursor obtenido se somete en la etapa c) a un tratamiento térmico de calcinación a una temperatura comprendida entre 800 °C y 1000 °C durante un tiempo de 0,5 h a 24 h.

3. El método según la reivindicación 2, en el que la etapa b) de obtención del precursor se lleva a cabo mediante un procedimiento de coprecipitación, en el que.

5 a.1) la disolución que contiene Al^{3+} obtenida a partir de la escoria salina, la disolución que contiene los cationes metálicos A y, si x es distinto de 0, también B, se mezclan añadiéndolas gota a gota sobre la disolución que contiene el agente precipitante estando todas ellas a temperaturas de $40\text{ }^{\circ}\text{C} - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, y/o

10 a.2) el pH de la disolución que contiene los cationes metálicos A y, si x es distinto de 0, también B, está comprendido entre 0 y 5, y/o

a.3) el agente precipitante se selecciona del grupo de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)\text{OH}$, NaOH ; y/o

b.1) se deja reaccionar la mezcla obtenida en la subetapa a. durante un tiempo de reacción de entre 1 h y 6 h, y/o

15 b.2) se deja reaccionar la mezcla obtenida en la subetapa a. con agitación a un velocidad en el intervalo de 100 r.p.m. a 700 r.p.m. , y/o

c. el sólido formado en la subetapa b. de la reacción de coprecipitación se separa del sobrenadante mediante una técnica que se selecciona del grupo de filtración, centrifugación, decantación o evaporación directa del disolvente; y/o

20 d. el sólido obtenido en la subetapa b. de la reacción de coprecipitación, u opcionalmente en la subetapa c. tras haber sido separado del sobrenadante, se somete a un tratamiento térmico de secado en estufa durante 4 h a 24 h y/o a un tratamiento de secado a vacío;

o combinaciones de los anteriores,

25 y en el que

el precursor obtenido en dicha etapa b) se somete en la etapa c) a un tratamiento térmico de calcinación a una temperatura comprendida entre $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un tiempo de 0,5 h a 4 h.

30 4. El método según la reivindicación 2 ó 3, en el que la etapa b) de obtención del precursor se lleva a cabo mediante un procedimiento de coprecipitación, y en el que

i) el agente precipitante es $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a concentración 1 M; y/o

35 ii) el sólido obtenido en la reacción de coprecipitación, opcionalmente tras haber sido separado del sobrenadante, se somete a un tratamiento térmico de secado a presión atmosférica, a una temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 16 h.

5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 ó 4, en el que la etapa b) de obtención del precursor se lleva a cabo mediante un procedimiento de coprecipitación, y en el que el precursor obtenido en dicha etapa b) se somete en la etapa c) a un tratamiento térmico de calcinación a una temperatura de 1000 °C durante 2 h.
6. El método según la reivindicación 2, en el que la etapa b) de obtención del precursor se lleva a cabo mediante un procedimiento de dilución con alcoholes, en el que.
 - a. la disolución que contiene Al^{3+} está a una temperatura de 40°C a 70°C cuando se añade a la disolución que contiene los cationes metálicos A, y si x es distinto de 0, también B, y/o
 - b. la disolución que contiene uno o más alcoholes comprende etilenglicol y, opcionalmente, también isopropanol, y/o
 - c. la reacción de la disolución de alcoholes con la mezcla de cationes metálicos se produce con agitación, y/o
 - d. la disolución obtenida transcurrido el tiempo de reacción se somete a un tratamiento de secado a temperatura comprendida entre 60 °C y 120 °C durante un tiempo comprendido entre 4 y 24 h hasta obtener un sólido, opcionalmente seguido de un tratamiento adicional en reactor autoclave por un tiempo máximo de 24 h,o combinaciones de los anteriores,
y en el que el precursor obtenido en la etapa b) se somete en la etapa c) a un tratamiento térmico de calcinación a una temperatura comprendida entre 800 °C y 1000 °C, entre 4h y 24h.
7. El método según la reivindicación 2 ó 6, en el que la etapa b) de obtención del precursor se lleva a cabo mediante un procedimiento de dilución con alcoholes y en el que dicho precursor obtenido en dicha etapa b) se somete en la etapa c) a un tratamiento térmico de calcinación a una temperatura comprendida entre 800 °C y 1000 °C, entre 6 h y 16 h.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los cationes metálicos A de la disolución que se une con la disolución que contiene Al^{3+} se seleccionan del grupo de los cationes de los metales Ca, Ba, La, Sm, Sr, Ce, Pr, Nd, Pm,

Sa, Gd, y los cationes metálicos B, si están presentes, se seleccionan del grupo de los cationes de los metales Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Ir, Ru, Pd, Rh.

9. El método según la reivindicación 8, caracterizado porque los cationes metálicos A se seleccionan del grupo de los cationes La^{3+} , Ce^{3+} o mezclas de los mismos.

10. El método según la reivindicación 8 o 9, en el que están presentes cationes B y son cationes Ni^{2+} .

11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque incluye una etapa intermedia adicional en la que se determina la concentración de Al^{3+} presente en la disolución acuosa que contiene Al^{3+} en disolución, antes de preparar la disolución que contiene cationes metálicos, la cual se prepara de manera que la relación molar cationes metálicos A/ Al^{3+} tenga un valor de 1:12.

12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la disolución que contiene Al^{3+} se prepara en la etapa a) a partir de una escoria salina por un procedimiento en el que

i) la escoria salina es una escoria procede de un proceso de segunda fusión del aluminio que ha tenido lugar en hornos rotatorios de eje fijo,

ii) la escoria salina se pone en contacto con una disolución acuosa de pH inferior a 2 o superior a 10,

iii) en la disolución acuosa que se pone en contacto con la escoria salina están presentes uno o más compuestos ácidos o uno o más compuestos básicos a concentraciones comprendidas entre 0 y 2 mol/litro,

iv) la temperatura de extracción está comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo,

v) el tiempo de contacto entre la escoria salina y la disolución acuosa está en el intervalo de 0 a 2 h, y/o

vi) transcurrido el tiempo de contacto la escoria salina se separa de la disolución con la que se ha extraído el aluminio en forma de cationes Al^{3+} mediante una técnica de separación seleccionada de entre filtración, centrifugación o decantación, o combinaciones de los anteriores.

13. El método según la reivindicación 12, en el que

a) la disolución que contiene Al^{3+} se prepara en la etapa a) a partir de una escoria salina por un procedimiento en el que

i) los cationes metálicos A son cationes La^{3+} , Ce^{3+} o mezclas de los mismos y, opcionalmente, están presentes cationes Ni^{2+} como cationes metálicos B,

ii) 2 g de escoria salina procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio que ha tenido lugar en hornos rotatorios de eje fijo, se ponen en contacto con 200 cm^3 de disolución acuosa ácida o básica,

iii) la escoria salina se pone en contacto con una disolución acuosa de NaHCO_3 , HCl , H_2SO_4 o NaOH , a concentraciones comprendidas entre 0 y 2 mol/litro,

iv) la temperatura de reacción es de 60 °C,

v) el tiempo de contacto entre la escoria salina y la disolución acuosa es de 0 a 2 h,

vi) la escoria salina se separa de la disolución con la que se ha extraído el aluminio en forma de cationes Al^{3+} mediante filtración,

b) el precursor de hexaaluminatos se obtiene mediante coprecipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como agente precipitante a una relación molar $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ / cationes metálicos igual a 2,6, a una temperatura de 60 °C durante 1 h, separando el precursor sólido de la disolución por filtración y calentándolo a 80 °C a presión atmosférica durante 12 h,

c) el hexaaluminato se obtiene calcinando los precursores a temperaturas de 800 a 1000 °C durante 0,5 a 4 h.

14. El método según la reivindicación 13, en el que la disolución que contiene Al^{3+} se obtiene poniendo en contacto la escoria salina con una disolución de HCl o H_2SO_4 a concentración de 2 mol/litro.

15. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, en el que el hexaaluminato responde a una fórmula seleccionada entre $\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{CeAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ o $\text{Ni-CeAl}_{11}\text{O}_{19}$.

16. El método según la reivindicación 12, en el que

a) la disolución que contiene Al^{3+} se prepara en la etapa a) a partir de una escoria salina por un procedimiento en el que

i) 2 g de escoria salina de tamaño inferior a 1 mm procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio que ha tenido lugar en hornos rotatorios de eje fijo, se ponen en contacto con 200 cm³ de disolución acuosa ácida de HCl a concentraciones comprendidas entre 0 y 2 mol/litro,

5 ii) la temperatura de reacción es de 60 °C,

iii) el tiempo de contacto entre la escoria salina y la disolución acuosa es de 0 a 2 h,

iv) la escoria salina se separa de la disolución con la que se ha extraído el aluminio en forma de cationes Al³⁺ mediante filtración,

10

b) el precursor de hexaaluminatos se obtiene añadiendo la disolución que contiene Al³⁺ gota a gota a una disolución acuosa que contiene La³⁺ como cationes A y a la que no se le ha añadido una fuente de cationes B, hasta formar una disolución única que se adiciona gota a gota a una disolución de alcoholes que es una mezcla de etilenglicol e isopropanol 1:1 volumen:volumen, con agitación a 500 r.p.m. y sin control del pH y secando el precursor calentándolo a 200 °C durante 24 h en un autoclave,

15

c) el hexaaluminato se obtiene calcinando los precursores a temperaturas de 800 a 1000 °C durante 6h.

20

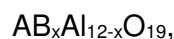
17. El método según la reivindicación 16, en el que el hexaaluminato se obtiene calcinando los precursores a 1000 °C durante 6 h.

18. Un hexaaluminato obtenido por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

25

19. Hexaaluminato según la reivindicación 18 caracterizado porque responde a la fórmula:

30



donde

A es un catión seleccionado del grupo de La³⁺, Ce³⁺, y combinaciones de los mismos

35

B es un catión que puede sustituir parcial o completamente las posiciones del Al cristalográfico que puede ser Ni^{2+} o estar ausente

x es un número racional comprendido entre 0 y 2,

5

y que presenta una superficie específica igual o superior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

20. Hexaaluminato según la reivindicación 18 ó 19, caracterizado porque su superficie específica está comprendida entre $1 \text{ m}^2/\text{g}$ y $60 \text{ m}^2/\text{g}$.

10

21. Hexaaluminato según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el que su superficie específica es superior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

22. Hexaaluminato según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en el que su volumen total de poros está comprendido entre $0,001$ y $0,400 \text{ cm}^3/\text{g}$.

15

23. Hexaaluminato según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22, caracterizado porque x es 0 y los cationes metálicos A se seleccionan del grupo de La^{3+} , Ce^{3+} , y combinaciones de los mismos y porque la relación cationes metálicos / Al^{3+} es de $1/12$.

20

24. Hexaaluminato según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, seleccionado del grupo de $\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{CeAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$.

25. Hexaaluminato según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, caracterizado porque los cationes metálicos A se seleccionan del grupo del La^{3+} , Ce^{3+} y combinaciones de los mismos y el catión metálico B es Ni^{2+} .

25

26. Hexaaluminato según la reivindicación 25, que es $\text{Ni-CeAl}_{11}\text{O}_{19}$.

27. Uso de un hexaaluminato obtenido por el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 como catalizador o como adsorbente.

30

28. Uso según la reivindicación 27, en el que el hexaaluminato se utiliza como catalizador y presenta una superficie específica comprendida entre $1 \text{ m}^2/\text{g}$ y $60 \text{ m}^2/\text{g}$.

35

29. Uso según la reivindicación 27 ó 28, en el que el hexaaluminato se utiliza como catalizador en reacciones de conversión de CH_4 en presencia de CO_2 para la producción de H_2 y CO , combustión y oxidación parcial de CH_4 o descomposición de N_2O .

- 5 30. Uso según la reivindicación 29, en el que el hexaaluminato se utiliza como catalizador de conversión de CH_4 en presencia de CO_2 para la producción de H_2 y CO y el hexaaluminato seleccionado contiene Ni^{2+} en su estructura.

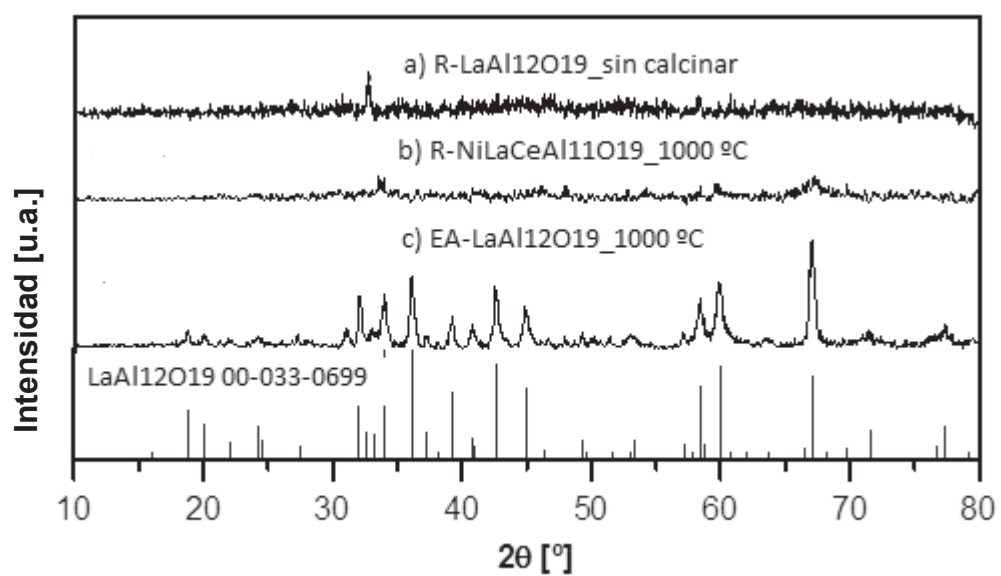


Fig. 1

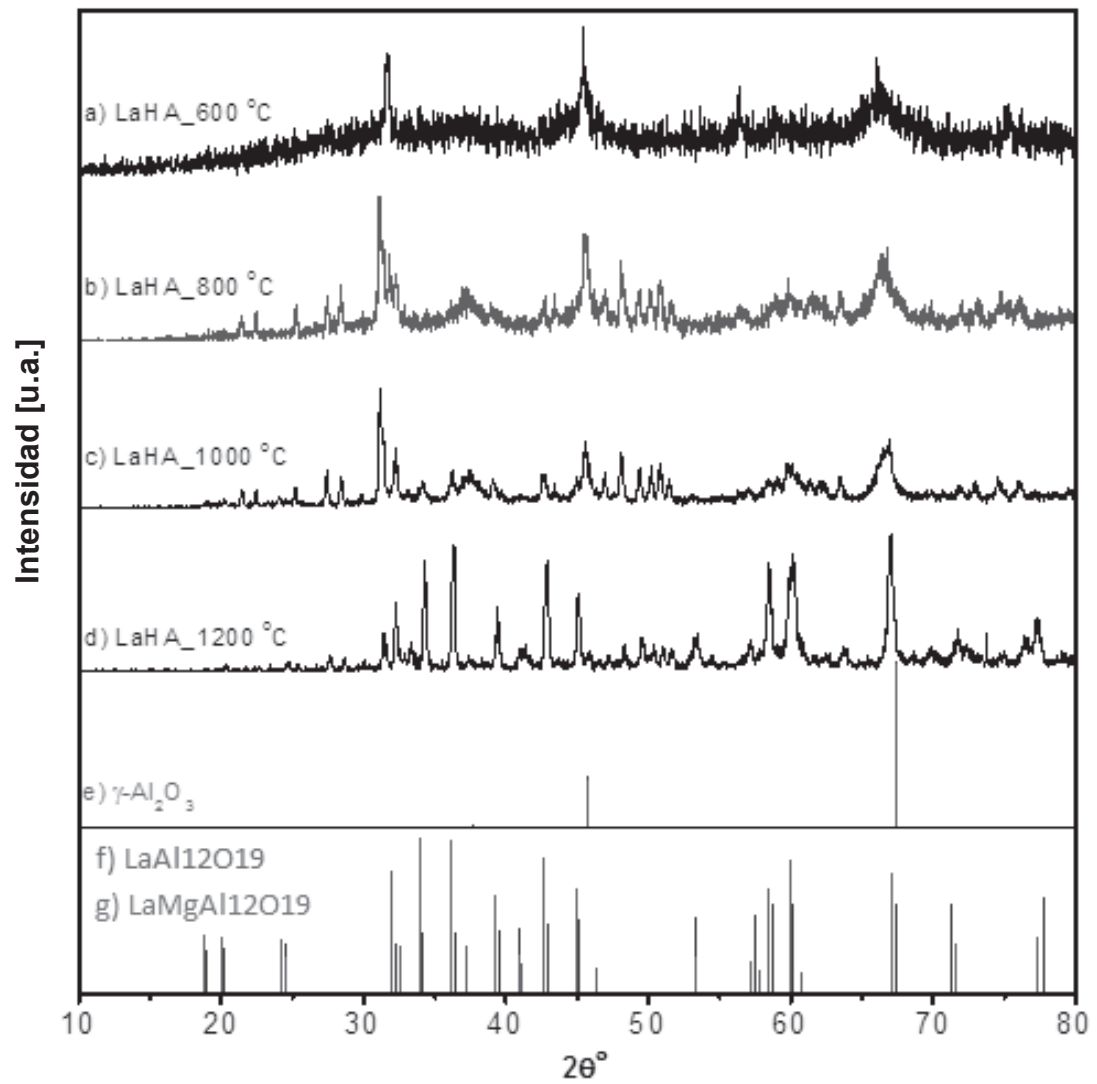


Fig. 2

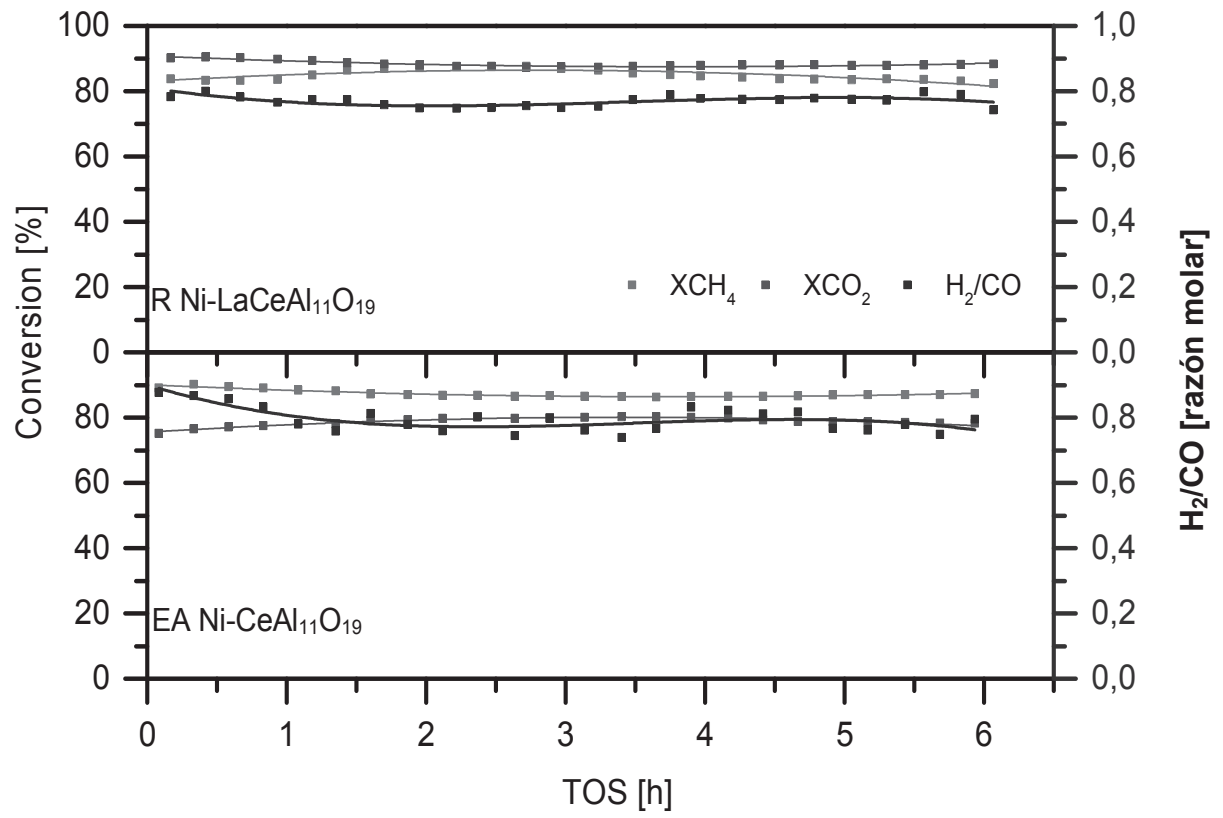


Fig. 3